

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le Grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marie-Madeleine MARCIACQ-ROUSSELOT

1^{re} THÈSE

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS INTRA ET INTERMOLECULAIRES DES THIOLS
PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ET RELAXATION DIÉLECTRIQUE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 30 janvier 1969 devant la Commission d'Examen

M.	R. FREYMAN	Président
MM.	R. ARNOULT P. CADIOT	) Examinateurs
Mmes	M. L. MARTIN M. JAFFRAIN	) Invitées

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le Grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marie-Madeleine MARCIACQ-ROUSSELOT

1^{re} THÈSE

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS INTRA ET INTERMOLECULAIRES DES THIOLS
PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ET RELAXATION DIÉLECTRIQUE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 30 janvier 1969 devant la Commission d'Examen

M.	R. FREYMAN	Président
MM.	R. ARNOULT P. CADIOT	) Examineurs
Mmes	M. L. MARTIN M. JAFFRAIN	) Invitées



UNIVERSITE DE PARIS
FACULTE DES SCIENCES DE PARIS
PROFESSEURS

JANVIER 1967

Le Doyen M. ZAMANSKY

GRASSE	T Evolution des êtres organisés	PONCIN	T Mécanique générale
PREVOST	T Chimie organique	DUBREIL	T Arithmétique & Théorie des nombres
WYART	T Minéralogie & cristallographie	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
TEISSIER	T Zoologie	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
AUGER	T Physique quantique & relativité	CUVILLIER	T Micropaléontologie
MONNIER	T Physiologie générale	TRILLAT	Microscopie & diffraction électronique
PIVETEAU	T Paléontologie	WIEMANN	T Chimie organique & structurale
ROCARD	T Physique E.N.S.	VASSY	T Physique de l'atmosphère
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	DESTOUCHES	T Théorie physique
LAFFITE	T Chimie générale	AMIEL	T chimie générale
N L ...	T Géométrie supérieure	J.P. MATHIEU	T Physique optique
COULOMB	T Physique du globe	COUTEAUX	T Cytologie
CHRETIEN	T Chimie minérale	CHOQUET	T Théorie des fonctions
BOCQUET	T Zoologie	FELDMANN	T Biologie végétale marine
KASTLER	T Physique E.N.S.	JOST	T Physiologie comparée
EPHRUSSI	T Génétique	FORTET	T Calcul des probabilités & physique mathématiques
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral
LUCAS R.	Recherches physiques	CHOUARD	T Physiologie végétale
THOMAS A	T Biologie	MALAVARD	T aviation (technique aéronautique)
MORAND	T Physique enseignement	BRELOT	T Analyse supérieure
SOLEILLET	T Physique CPEM	EICHHORN	T Botanique
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	BENARD	T chimie appliquée
DRACH	T Biologie maritime	DUGUE	T Statistique mathématique
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
GALLIEN	T Embryologie		
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique		
THELLIER	T Physique du Globe		

ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
KIRRMANN	T Théories chimiques	BARCHEWITZ	T Chimie physique
CHADEFAUD	T Botanique	BROSSEL	T Physique atomique
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	BUSER	T Physiologie comparée
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	CAMUS	T Physiologie végétale
DEVILLIERS	T Anatomie comparée	CURIEN	T Minéralogie et cristallographie
EHRESMANN	T Topologie algébrique	POSSOMPES	T Zoologie
FRANCON	T Physique SPCN	PULLMANN	T Chimie quantique
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	TEILLAC	T Physique nucléaire & radioactivité
GODEMENT	T Mathématiques MGP	VILLE	T Econométrie
PISOT	T Techniques mathématiques de la physique	FREYMAN	T Recherches physiques
ROCH	T Géologie	ROLLET	T Chimie minérale
SCHATZMANN	T Astrophysique	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN
TERMIER	T Géologie générale	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique & théorie des groupes
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	GERMAIN	T Mécan. Théo. des fluides
LENNUIER	T Physique MGP	LUCAS G.	T Géologie
ROUTHIER	T Géologie appliquée	ALLARD	T Chimie physique
Mme TONNELAT	T Physique théorique	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales
DIXMIER	T Mathématiques MPC	BRICARD	T Météorologie
SOUCHAY	T Chimie générale	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie
AIGRAIN	T Electrotechnique	M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes
BRUSSET	T Chimie systématique	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	MONOD	T Chimie du métabolisme
Mme CHAIX	T Chimie biologique	BRUN	T Mécanique des fluides I
Mme HUREL	PY T Biologie végétale CPEM	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)
PANNETIER	T Chimie générale I	Mme LELONG	T Mathématiques II ENS
NORMANT	T Synthèse organique	BELLAIR	T Géologie SPCN
YVON	T Théories physiques	BOUSSIÈRES	T Radiochimie
COTTE	T Physique électricité	Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécanique
DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique	FRANC	Biologie animale CPEM
LAMOTTE	T Zoologie ENS	SCHNELL	T Botanique tropicale
OLMER	T Energétique générale		

STOLKOWSKI	T	Physiologie générale	COLLONGUES	T	Chimie appliquée
ACHER	T	Chimie biologique	DUBERT		Biochimie
BAUDOIN	T	Biologie animale CPEM	NOZIERES	T	Physique fondamentale
BEAUMONT		Biologie animale SPCN	CADIOT		Chimie organique
BLAMONT		Géophysique ionosphère	IVANOFF	T	Océanographie physique
BOUREAU	T	Botanique	FRANCOIS		Zoologie
CURIE D.		Physique MGP	TALBOT		Génie chimique
DURAND DELGA	T	Géologie	Mme NOUGAREDE		Botanique
HELLER	T	Physiologie végétale	BRUHAT	T	Mathématiques MPC
TORTRAT	T	Calcul des probabilités	FOURNET		Electricité générale
CAILLEUX	T	Géologie SPCN	DEHEUVELS	T	Mathématiques propédeutique
MAGNAN	T	Physique électricité	FURON	T	Géologie SPCN
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire	Mme GANS	T	Génétique
Mme CHOQUET	T	Mécanique analytique &	GENEVES		Biologie végétale CPEM
BRUHAT		mécanique céleste	HUPE	T	Pétrographie
Mlle VEIL	T	Physiologie générale	HOLLANDE	T	Biologie générale
LWOFF	T	Microbiologie	LIONS	T	Analyse numérique
SIESTRUNCK	T	Mécan. Phys. & expérimentale	MAITTE	T	Chimie organique
CABANNES	T	Mécanique théorique	NICOLAS		Géologie appliquée
CAIRE	T	Géographie physique &	PANIGEL		Biologie générale
		géologie dynamique	RAVIER	T	Pétrographie
COMOLET	T	Mécanique des fluides	MOREL F	T	Physiologie comparée
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère	ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
HOUILLON	T	Biologie animale	ROUBINE	T	Electronique E.S.E.
OLIVIER	T	Anthropologie	SILBER	T	Chimie CPEM
SAMUEL	T	Mathématiques (ENS J.Filles)	UEBERSFELD	T	Electronique
DE POSSEL	T	Analyse numérique	THIRY	T	Mécanique céleste
CHARLOT	T	chimie analytique	ABELES	T	Physique SPCN
CHATELET	T	Chimie CPEM	AMAT	T	Thermodynamique
MATTLER	T	Physique SPCN	BALKANSKI		Physique MPC
AUBOUIN	T	Géologie	LE CORRE	T	Electricité
Mme BENOITGUEUTAL	T	Physique nucléaire &	NATAF	T	Physique nucléaire & radio-
		radioactivité			activité
BOUGIS		Biologie végétale marine			
		Villefranche s/mer			
RIGAUDY	T	Chimie SPCN			

ECHALIER	Biologie animale CPEM	Mme PETIT	Biologie animale CPEM
BARRAUD	T Physique CPEM	CAGNAC	Electricité
DARS	Géologie structurale & appliquée	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
CAMEFORT	Botanique (agrégation)	KRASNER	T Mathématiques
VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle	BENZECRI	T Statistiques
SIGWALT	Chimie SPCN	VINH MAU	Physique MGP
BLAQUIERE	Automatique	DUQUESNES	Physique CPEM
BARUCH	Physique propédeutique	SCHUTZENBERGER	T Programmation
ARNOUS	T Physique théorique	TREMILLON	Chimie MPC
SLONINSKI	Génétique	FAYARD	Chimie MPC
MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutique	BUVET	Chimie CPEM
GAUDEMAR	Chimie propédeutique	AUTHIER	Minéralogie et cristallographie
BROUSSE	T Mécanique théorique	BONNEFILLE	Electrotechnique
ROSCH	T Astronomie	Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale
GUY	T Physique expérimentale	BERGER	T Géométrie supérieure
LAZARD	T Mathématiques MPC	Mlle LIBERMANN	T Mathématiques
MOREL P.	Physique MPC	DEDONDER	T Biologie cellulaire
ARSAC	Programmation	DUFOUR	T Electronique IUT
LEFEBVRE	T Chimie MPC	SCHAAL	Chimie CPEM
BJK	Physique fondamentale	BAUCHOT	Anatomie comparée
CHAPEVILLE	Biochimie	LANCE	BV CPEM
BENOIT	Physique CPEM	GIRAUD	Botanique ENS
RIO	Chimie CPEM	HULIN	Physique PC
JAUZEIN	Géologie ENS	VIGIER	Génétique
PREVOST G.	Biologie cellulaire	GUERN	Biologie végétale
FAVARD P.	Biologie animale CPEM	SLODZIAN	Physique CPEM
Mme CHARNIAUX-COTTON	Evolution des êtres organisés	LACOMBE	Logique mathématique
Mlle FICINI	Chimie CPEM	TAVLITZKI	Biologie cellulaire
LEQUEUX	Astronomie	ARVIEU	Physique CPEM
COHEN TANNOUDJI	Physique atomique	TAXI	B.A. CPEM
HERVE	T Mathématiques	COLLENOT	B.A. CPEM
Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique	BASSELIER	Chimie propédeutique
TAVERNIER	Physique PC	BADOUAL	Electronique IUT
DURAND Michel	Biologie animale SPCN		
PASCAUD	Physiologie		

LE SECRETAIRE GENERAL,

R. POULLAIN

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique Expérimentale Moléculaire, sous la direction de Monsieur le Professeur FREYMANN, à qui je suis heureuse d'exprimer ici ma profonde et respectueuse gratitude.

Je remercie très vivement Messieurs les Professeurs ARNOULT et CADIOT, ainsi que Mesdames MARTIN et JAFFRAIN, qui ont bien voulu me faire l'honneur de faire partie de mon jury de Thèse.

Je suis particulièrement reconnaissante à Madame M.L. MARTIN, Maître de Recherches à la Faculté des Sciences de Nantes, qui m'a constamment guidée dans toute la partie R. M. N., avec une bienveillance très amicale. Mes sincères remerciements vont aussi à Madame JAFFRAIN, Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Paris, pour son aide précieuse et sympathique dans l'interprétation de nos résultats en relaxation diélectrique.

Je voudrais également remercier Madame N. BELIAVITA de l'Université de Pérouse, Monsieur E. DAYAN, Monsieur S. KINASTOWSKI de l'Université de Poznan, qui ont participé à la mise au point de certaines parties délicates de ce travail.

Je ne puis citer toutes les personnes qui, par leurs conseils ou leur aide pratique, ont participé à ce travail. Mademoiselle PILLERAULT a réalisé la présentation du texte, et Monsieur CLERC a fait les dessins. Qu'ils soient particulièrement remerciés, ainsi que tous les chercheurs, enseignants et techniciens du Laboratoire, pour leur aide amicale et sympathique.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551519_0038

S O M M A I R E

pages

INTRODUCTION

<u>CHAPITRE I : DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES ANTERIEURES SUR LES THIOLS.</u>	1
1. - DONNEES THERMODYNAMIQUES.	
1.1.- TEMPERATURES D'EBULLITION.- CHALEURS DE VAPORISATION.	
1.2.- TEMPERATURES DE FUSION.- CHALEURS DE FUSION.	2
1.3.- SOLUBILITE.	
1.4.- CHALEURS DE MELANGE.	3
1.5.- VISCOSITE.	4
1.6.- CRYSCOPIE.	
1.7.- DENSITE.- VOLUME MOLAIRE.	5
1.8.- TENSION SUPERFICIELLE.	
1.9.- PARACHOR.	
2. - DONNEES OPTIQUES ET ELECTRIQUES.	6
2.1.- REFRACTION MOLAIRE.- INDICE DE REFRACTION.	
2.2.- POLARISATION MOLAIRE.	
2.3.- PERMITTIVITE DIELECTRIQUE	7
2.4.- MOMENTS DIPOLAIRES.	8
3. - DONNEES SPECTRALES.	11
3.1.- INFRAROUGE, RAMAN, ULTRAVIOLET.	
3.2.- RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (R. M. N.)	12

1. - RAPPEL DE QUELQUES DONNEES CLASSIQUES.

1.1.- TRANSITIONS DE PHASE.

1.1.1.- Rappel de quelques définitions.

1.1.2.- Apport des mesures diélectriques à la détection des transitions de phase.

16

1.2.- RELAXATION DIELECTRIQUE.

17

1.2.1.- Description du phénomène de relaxation

1.2.2.- Etude des mouvements moléculaires par mesures diélectriques.

1.2.2.1.- Principe.

1.2.2.2.- Résultats.

19

2. - RESULTATS EXPERIMENTAUX.- ETAT PHYSIQUE DES ECHANTILLONS.

20

2.1.- ETHANE THIOL C_2H_5SH

2.2.- BUTANE THIOL $n-C_4H_9SH$

23

2.3.- ISOPROPANE THIOL $(CH_3)_2CH SH$

24

2.4.- PROPANE THIOL $n-C_3H_7SH$

25

2.5.- TERTIOBUTANE THIOL $(CH_3)_3C-SH$

26

3. - DISCUSSION DES RESULTATS.

27

3.1.- INTRODUCTION.

3.2.- ABSORPTION DANS LES LIQUIDES SURFONDUS.

3.2.1.- Permittivité diélectrique ϵ'

28

3.2.2.- Pertes diélectriques ϵ''_{max}

29

3.2.3.- Distribution des temps de relaxation

30

3.2.3.1.- Hypothèse de Davidson

3.2.3.2.- Hypothèse d'Adam

31

3.2.3.3.- Hypothèse de Glarum

3.2.4.- Variation du temps de relaxation avec la température	32
3.2.4.1.- Relation de Davidson et Cole	33
3.2.4.2.- Relation de Williams, Landel et Ferry	
3.2.4.3.- Relation de Macedo et Litovitz	34
4. - CONCLUSION.	36

1. - PROBLEMES ABORDES.

2. - TECHNIQUES UTILISEES.

2.1.- PRODUITS EXAMINES.

2.2.- PREPARATION DES ECHANTILLONS.

40

2.2.1.- Solutions.

2.2.2.- Gaz

41

2.3.- APPAREILS UTILISES.

2.3.1.- A température fixe.

2.3.2.- A température variable.

42

2.4.- MESURES.

2.4.1.- Déplacement chimique δ .

2.4.2.- Couplage spin-spin J.

43

2.5.- ANALYSE DE SPECTRES.

3. - ETUDE PAR R. M. N. DES PROPRIETES INTRAMOLECULAIRES DES THIOLS.

45

3.1.- DEPLACEMENT CHIMIQUE : δ_{SH} .

3.1.1.- Résultats.

3.1.1.1.- δ vapeur.

3.1.1.2.- δ_{∞} de thiols dilués dans des solvants "inertes"

46

3.1.2.- Discussion des résultats.

3.2.- COUPLAGE SPIN-SPIN J.

49

3.2.1.- Résultats.

3.2.2.- Discussion.

4. - ETUDE PAR R. M. N. DES PROPRIETES INTERMOLECULAIRES DES THIOLS.

52

4.1.- AUTOASSOCIATION.

4.1.1.- Déplacement chimique des thiols à l'état pur.

4.1.2.- Variation du déplacement chimique

53

4.1.2.1.- $\Delta\delta = \delta_{\text{liquide pur}} - \delta_{\text{gaz}}$.	53
4.1.2.2.- $\delta_{\text{SH}} = f(T)$.	
4.1.2.3.- $\Delta\delta = \delta_{\text{liquide pur}} - \delta_{\text{infiniment dilué dans les solvants inertes}}$.	54
4.1.3.- Discussion sur l'autoassociation des thiols.	
4.1.3.1.- Influence des solvants.	
4.1.3.2.- Echelle d'autoassociation.	55
A.- Série aliphatique linéaire.	56
B.- Série aliphatique ramifiée.	
4.1.3.3.- Description quantitative des équilibres de dissassociation.	
A.- Paramètres étudiés.	57
a.- Déplacement chimique du monomère δ_1	
b.- Constantes d'équilibre	
c.- Déplacement chimique de chaque espèce de proton $\nu_2, \nu_3, \dots, \nu_n$	58
d.- Enthalpie d'autoassociation $ \Delta H $	
B.- Hypothèses utilisées.- Méthodes de calcul.	
a.- Calcul d'une constante d'équilibre globale.	59
α .- Méthode de G.Mavel et M.L.Martin.	
β .- Méthode de Littlewood.	60
b.- Calcul d'une constante d'équilibre monomère n-mère.	61
α .- Equilibre monomère n-mère.	
β .- Equilibre monomère dimère.	62
4.2.- COMPLEXATION.	65
4.2.1.- Complexation $\text{RSH} \dots \text{B}$	
4.2.1.1.- Basicité de B.	66
A.- Résultats.	
B.- Comparaison avec d'autres données sur la basicité.	67

a.- Sonde CHCl_3 .	67
b.- Sonde $-\text{C}\equiv\text{CH}$.	
c.- Chaleurs de mélange.	68
d.- Données de l'absorption infrarouge.	
e.- pK des solvants.	
4.2.1.2.- Acidité de SH	
4.2.1.3.- Paramètres caractéristiques de la complexation	69
A.- Solutions binaires.	70
a.- Méthode de Huggins, C.Mavel, H.L.Martin.	
b.- Méthode d'Abraham, Lazlo.	71
c.- Méthode de Bell.	72
B.- Mélanges ternaires.	73
4.2.1.4.- Comportement des déplacements chimiques de R dans RSH lors de la complexation.	76
4.2.1.5.- Comportement des couplages $J_{\text{H-S-C-H}}$ et $J_{\text{H-S-C-C-H}}$ lors de la complexation.	
4.2.2.- Complexation $\text{R}-\underset{\text{H}}{\text{S}}\dots\text{H}'$.- "Basicité" des thiols.	77
4.2.2.1.- Résultats.	
4.2.2.2.- Etude quantitative des équilibres $\text{RS},\dots\text{H}'$ -	78
4.3.- ECHANGES.	79
4.3.1.- Résultats expérimentaux.	
4.3.1.1.- Solutions thiols-amines.	
A.- Déplacement chimique.	
B.- Couplage spin-spin.	81
C.- Largeur des raies SH, NH, SH-NH.	82
4.3.1.2.- Echanges dans les solutions de thiols. Composés polyfonctionnels dont l'une des fonctions est SH.	
A.- Echanges SH-NH.	83
B.- Echanges SH-OH.	
a.- Cas des solutions "aqueuses"	84
b.- Cas des solutions alcooliques.	
c.- Cas des solutions phénoliques.	
d.- Etude du mercapto-2-éthanol.	

C.- Solutions diverses : acides, amides, autres thiols.	85
4.3.2.- Discussion des résultats.	86
4.3.2.1.- Nature des effets intermoléculaires observés.	
4.3.2.2.- Relations avec quelques données physico- chimiques.	87

CONCLUSION.

ANNEXE.

BIBLIOGRAPHIE.

-+-+-+-----

SOMMAIRE DES TABLEAUX

pages.

I. - Résumé.	
II. - Températures de fusion et d'ébullition.- Chaleurs de fusion et de vaporisation : RSH, ROH.	2/3
III. - Solubilité de polymères dans le thiophénol.	2
IV. - Chaleurs de mélange des thiols dans divers solvants.	3
V. - Polarisation molaire des thiols dans le benzène.	7
VI. - Permittivité diélectrique des thiols.	8
VII.- Moments dipolaires des thiols.	9
VIII. - Moments dipolaires calculé et observé.	10
IX. - Moments dipolaires de sulfures dans des solvants.	10
X - Mesures diélectriques : éthane thiol.	23
XI. - Mesures diélectriques : butane et méthane thiols.	24
XII. - Mesures diélectriques : isopropane thiol	25
XIII. - Energie d'activation, volume critique : ROH, RSH.	35
XIV. - δ_{SH} vapeur.	45
XV.- δ_{gaz} et δ_{∞} de thiols dilués dans les "solvants inertes".	46/47
XVI.- $\delta_{liquide\ pur}$, δ_{∞} CCl_4 , C_6H_{12}	46/47
XVII. - $\delta_{RSH} = f(\text{nombre de liaisons C-C en } \alpha, \beta, \gamma \text{ de SH})$	46/47
XVIII. - δ_{vapeur} , moments dipolaires, charges S^- , H^+ .	48
XIX. - Couplages J dans les thiols RSH.	50/51
XX. - $\Delta\delta_{\infty} = \delta_{liq.pur} - \delta_{(gaz, \infty \text{ dilué dans les solvants inertes})}$	54/55
XXI. - $\Delta\delta = f(\text{nombre de liaisons C-C en } \alpha, \beta, \gamma \text{ de SH})$	54/55
XXII. - Constantes d'équilibre.	64/65
XXIII. - $\delta_{\infty c}$ de RSH dans les solvants, $\Delta\delta = \delta_{\infty c} - \delta_{gaz}$	66/67
XXIV. - R. M. N. et infrarouge.	68/69
XXV. - $CH_3SH + DMSO : J_{CH-SH}$	77
XXVI. - RSH -- R'H'	84/85

=====

SOMMAIRE DES FIGURES.

pages

CHAPITRE II : Techniques diélectriques.

37/39

$\epsilon'(T)$, $\epsilon''(T)$ à plusieurs fréquences :

1. - Ethane thiol.
2. - Ethane thiol.
3. - Butane thiol.
4. - Isopropane thiol.
5. - Propane thiol.
6. - $C_p = f(T)$.
7. - $\Delta T = f(T)$: propane thiol.
8. - $\log v = f(1/T)$.

CHAPITRE III : Techniques R. M. N.

Spectres :

44/45

- α . - Ethane thiol, éthane thiol + diméthylformamide,
éthane thiol + allylamine.
- β . - Méthane thiol.
- γ . - Méthane thiol + diméthylsulfoxyde.
- δ . - Ethane thiol.

Figures :

88

9. - $R\text{CH}_{\text{---}x}\text{SH}$ dans les solvants inertes : $\delta_{\text{CH}_{\text{---}x}} = f(c_{\text{SH}})$.
10. - $\delta_{\text{RSH}} = f(\text{nombre de liaisons C-C en } \alpha, \beta, \gamma \text{ de SH})$.
11. - $\delta_{\text{RSH}}^{\text{gaz}} = f(\text{charges } S^-, H^+)$.
12. - $R\text{CH}_{\text{---}x}\text{SH}$ dans les solvants inertes : $J_{\text{CH-SH}}, \Delta\nu_{1/2} = f(c_{\text{SH}})$
13. - RSH : $\delta_{\text{SH}} = f(T)$
14. - RSH dans les solvants inertes : $\delta_{\text{SH}} = f(c_{\text{SH}})$

15. - ROH -- RSH : $\delta_{SH} = f(c_{SH})$; $\delta_{OH} = f(c_{OH})$.
16. - ROH-RSH : $\delta_{SH}, \delta_{OH} = f(T)$.
17. - RSH pur et dilué dans CCl_4 : δ_{SH} ; $\Delta\delta_{\infty} = f(\text{nombre d'atomes de C})$.
18. - $\Delta\delta_{\infty} = f(\text{nombre de liaisons C-C en } \alpha, \beta, \gamma \text{ de SH})$.
19. - $\Delta\delta_{RSH} = f(\Delta\delta \text{ du tertibutane thiol})$.
20. - $\Delta\delta_{RSH} = f(\Delta\delta \text{ CHCl}_3)$.
21. - $\Delta\delta_{RSH} = f(\Delta\delta \text{ RC}\equiv\text{CH})$.
22. - R. M. N. et infrarouge.
23. - $\Delta\delta_{RSH} = f(\text{nombre de liaisons C-C en } \alpha \text{ de SH})$.
24. - $\delta_{SH} = f(T)$; $CH_3SH + CCl_4 + [(CH_3)_2N]_3PO$.
25. - RSH dans les solvants "basiques" : $\delta_{SH} = f(c_{SH})$.
26. - RSH dans les solvants "basiques" : $\delta_{SH} = f(c_{SH})$.
27. - $\delta_{CH_3SH} = f(T)$.
28. - RCH_xSH dans les solvants "basiques" : $\delta_{CH_x} = f(c_{SH})$.
29. - CH_3SH dans différents solvants : $\delta_{CH_3} = f(T)$.
30. - RCH_xSH dans différents solvants : $J_{CH_x \dots SH} = f(T)$.
31. - $CHCl_3$ -RSH, RSH-R'SH' : $\delta_{CH}, \delta_{SH} = f(c)$.
32. - δ_{CHCl_3} à dilution infinie dans différents solvants.
33. - $(CH_3)_2CH-SH$ dans $(CH_3)_2NCHO$: $\delta_{SH} = f(c), f(T)$.
34. - Spectres du méthane thiol, méthane thiol + allylamine.
35. - RSH -- RNHR' : $\delta_{(SH-NH)} = f(c_{SH})$.
36. - RCH_xSH dans les amines = $f(c_{SH})$.
37. - $(CH_3)_2CHSH$ dans les solvants = $f(T)$.
38. - RSH-R'NH : $\delta_{SH-NH} = f(T)$.

INTRODUCTION

L'examen des thiols par diverses techniques physiques, -les spectres d'absorption infrarouge notamment-, avait décelé (avant 1960) une faible "acidité" du proton de SH et une faible "basicité" de l'atome de Soufre. Ces deux propriétés sont à l'origine d'interactions moléculaires souvent difficiles à étudier, en raison même de leur faible intensité. Ces propriétés "éclipsées" par rapport à celles de OH sont liées au rôle important joué par la fonction SH en pharmacologie et en chimie biologique, particulièrement dans les processus de dégradation -comme "transporteur d'hydrogène" dans la structure et la synthèse des protéines et dans la rupture des chaînes peptidiques. (*)

L'objet de ce travail a été l'étude systématique de cette fonction SH dans les thiols aliphatiques RSH. Lorsque nous avons abordé ces recherches, en 1964, les données concernant les liaisons hydrogène dans les thiols étaient peu nombreuses et leur existence souvent controversée : ceci peut s'expliquer par des difficultés techniques liées notamment à l'odeur désagréable de ces produits relativement volatils et toxiques ; les discussions et le manque de conclusion dans ce domaine s'expliquent par l'emploi de méthodes souvent trop peu sensibles pour l'étude de faibles interactions moléculaires.

Or, la Résonance Magnétique Nucléaire -bien qu'elle ait, par rapport à l'infrarouge, l'inconvénient de ne pas distinguer monomère et polymère- s'est révélée une excellente méthode d'examen des faibles liaisons intermoléculaires. Cette sensibilité de la méthode l'avait fait appliquer à C_2H_5SH dès 1959 (avec les moyens techniques peu satisfaisants de cette époque). Mais ces premiers résultats étaient limités à l'observation de quelques cas isolés. C'est pourquoi nous avons entrepris, par Résonance Magnétique Nucléaire, une étude comparative systématique des propriétés intra et intermoléculaires d'une série de thiols aliphatiques.

(*) Ce rôle biologique de SH est présenté succinctement en Annexe.

D'autre part, nous avons tenté de rechercher, par des mesures diélectriques en fonction de la température, si l'existence de liaisons hydrogène dans les thiols pouvait faire apparaître -comme cela avait été établi pour les alcools- des phénomènes d'absorption diélectrique caractéristiques. En 1964, cette étude n'avait pas encore été abordée sur les thiols à courte chaîne.

Nous divisons donc notre exposé en trois parties :

I. - DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES ANTERIEURES.

Le chapitre I est consacré aux données physico-chimiques connues lorsque nous avons abordé ces recherches. Ces données peuvent être reliées -plus ou moins directement- à l'existence de liaisons hydrogène dans les thiols :

Données thermodynamiques : fusion, solubilité, chaleurs de mélange, cryoscopie, viscosité ;

Données optiques et électriques : indice de réfraction, polarisation molaire, constante diélectrique, moment dipolaire, etc...

L'apport de ces diverses techniques n'est pas négligeable, bien qu'elles soient moins fécondes que les données spectrales (Ultraviolet, Raman, Infrarouge, Spectroscopie hertzienne -R. M. N. notamment-).

II. - ETUDES UTILISANT LES TECHNIQUES DIELECTRIQUES.

Après avoir rappelé les bases des méthodes diélectriques employées, nous étudions les variations de ϵ' et de ϵ'' en fonction de la fréquence (0,1 à 1 000 kHz) et de la température (de 80° à 295°K). Deux applications en découlent

ϵ' permet de détecter diverses transitions de phase :

- Liquide surfondu-solide (éthane, butane et propane thiols)
- Solide-solide (propane thiol)
- Liquide-solide (isopropane thiol)
- Solide-liquide (fusion "normale" pour tous les thiols)

Ces résultats sont liés aux autres propriétés thermodynamiques (en particulier à la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température

ϵ'' caractérise notamment les phénomènes d'absorption dipolaire soit dans le liquide surfondu (thiols en C_2 et C_4), soit dans le solide (thiols en C_3 : propane et isopropane thiols dans la phase I.).

On en déduit une "énergie d'activation" U , et $\log A : \nu_c = A \exp\left(-\frac{U}{KT_c}\right)$

Nous comparons les valeurs de $\epsilon''_{\max}$ et les domaines de relaxation pour les alcools et les thiols homologues.

III. - ETUDES UTILISANT LES TECHNIQUES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

• Nous rappelons les techniques utilisées et les mises au point nécessitées d'une part, par les mesures en fonction de la température, et d'autre part, par l'étude des vapeurs (exemple : CH_3SH).

• Nous examinons par R. M. N. divers problèmes INTRAMOLECULAIRES concernant les thiols (déplacement chimique δ et couplage spin-spin J). Cette étude nécessite dans tous les cas une analyse au second ordre des spectres. Grâce aux valeurs de δ_{SH} vapeur, nous pouvons examiner la molécule libre de toute action intermoléculaire importante. Nous relient ces données - reflétant les seuls effets intramoléculaires - à diverses propriétés électroniques des molécules. La discussion de ces relations nous conduit à introduire un incrément correspondant à la ramification en α .

Dans ce même domaine intramoléculaire, nous mesurons le couplage $J_{\text{HS-CH}}$ pour de nombreux thiols et mettons en évidence un couplage à longue distance.

• Nous groupons ensuite les divers problèmes INTERMOLECULAIRES : désassociation, complexation, échanges. La précision est améliorée par une analyse au second ordre, ce qui avait généralement été négligé auparavant.

- L'examen des variations de δ_{SH} en fonction de la température ou de la dilution dans des solvants inertes tels que CCl_4 , C_6H_{12} , CHCl_3 nous renseigne sur le degré d'autoassociation des thiols à l'état pur et sur l'équilibre de désassociation dans les divers solvants.

- Nous examinons les résultats relatifs à la complexation du proton de SH dans des bases oxygénées, soufrées, et azotées. Nous en déduisons une échelle de basicité et comparons la "sonde" SH à celle du Chloroforme. Ces résultats sont confrontés à différentes données de l'absorption infrarouge, aux pK, aux chaleurs de mélanges. Une étude quantitative des courbes $\delta = f(c)$ permet de discuter les paramètres thermodynamiques.

- Nous étudions ensuite la complexation entre le S de RSH et le proton de CHCl_3 , ROH, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ou R'SH' . Dans le cas de CHCl_3 , nous situons les thiols dans l'échelle établie par la "méthode au Chloroforme".

- Enfin, nous rassemblons ce qui se rapporte aux complexants azotés en raison de leur comportement particulier lié à l'apparition de phénomènes d'échanges. Nous distinguons : a/ des échanges "rapides" dans lesquels le

déplacement chimique correspond à une moyenne pondérée sur les espèces NH-SH,
b/ des échanges à fréquences voisines de la valeur critique de coalescence ;
c/ des échanges assez lents pour que les espèces SH ou NH ou OH puissent être
observées individuellement.

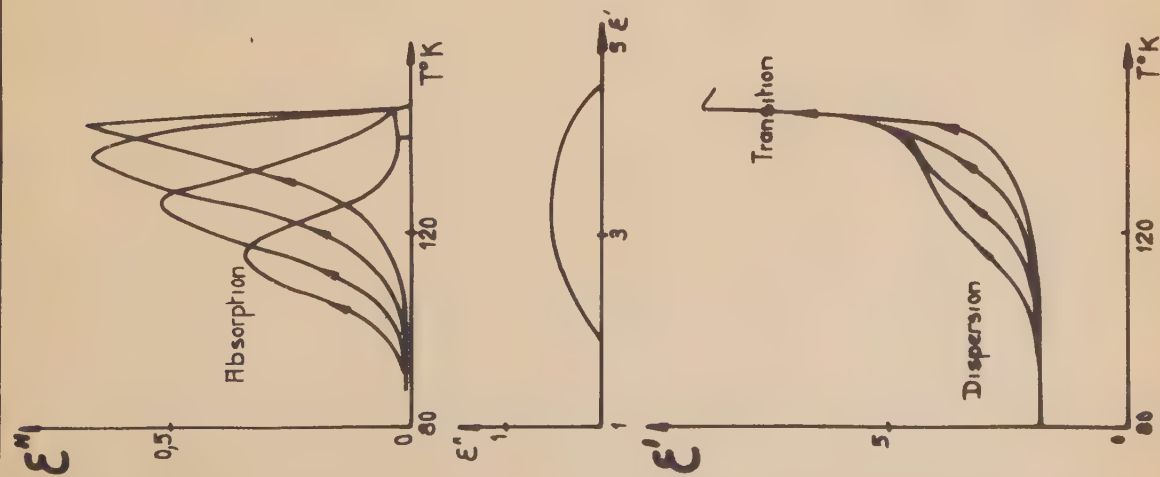
Ces "vitesses d'échanges" sont discutées en relation avec d'autres
propriétés physico-chimiques.

Le tableau I résume les grandes lignes de notre travail.

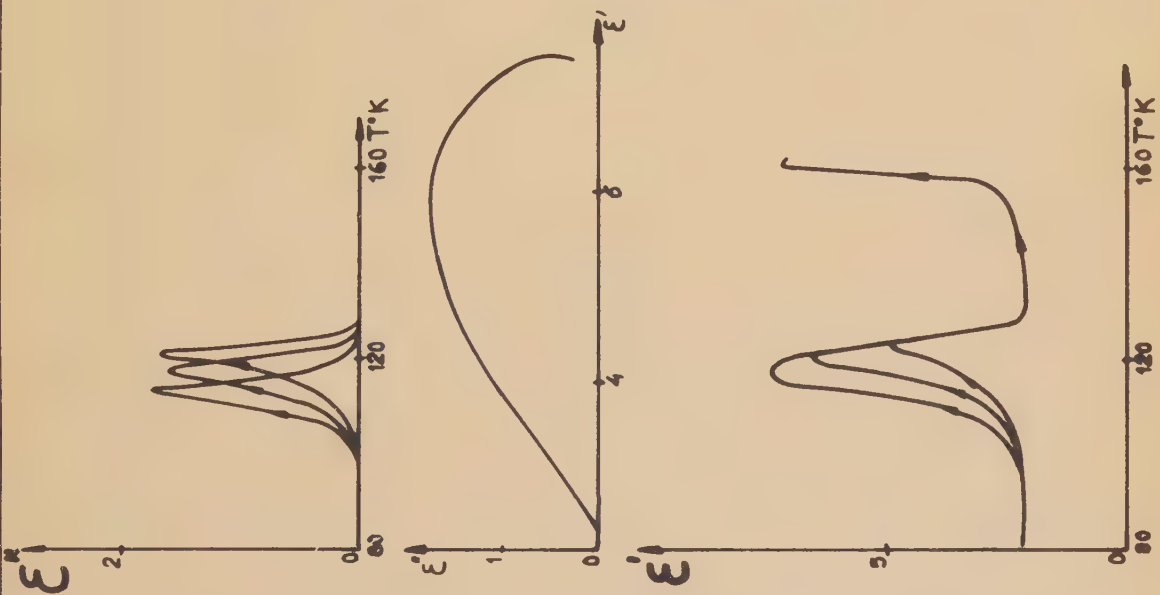
=====

TABLERAU I

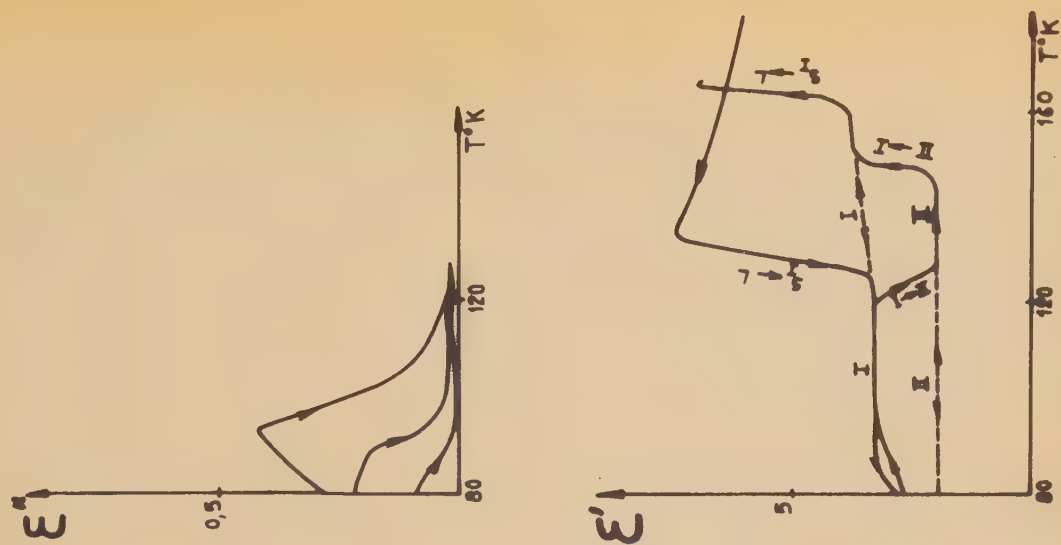
Transitions de phase et Absorption diélectrique



$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$ Solide



$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ Liquide surfondu



$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$ Solide

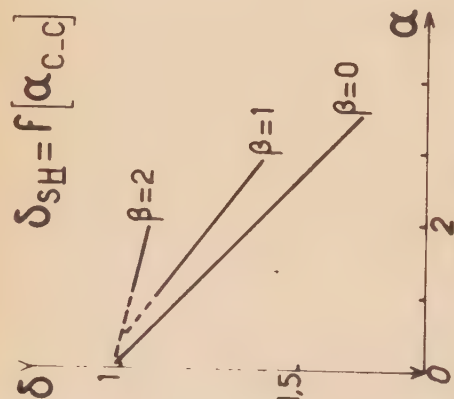
TEMPERATURES D-ELECTRIQUES

TABLEAU I (Suite)

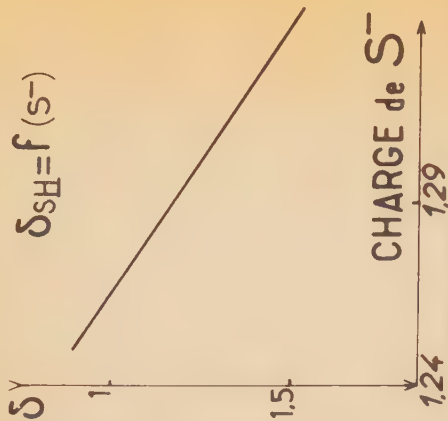
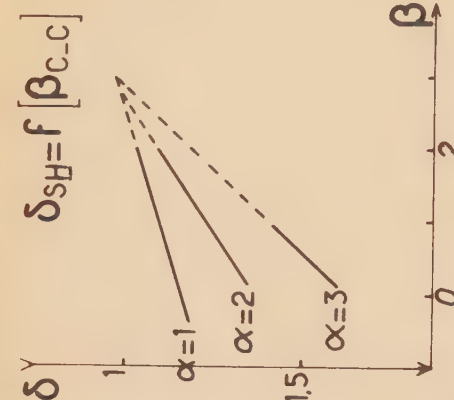
Propriétés Intra et Intermoléculaires

δ_{vapeur}
ou
 δ_{∞}
dans les solvants
inertes

$$\delta_{\text{SH}} = f[\alpha_{\text{C-C}}]$$



$$\delta_{\text{SH}} = f[\beta_{\text{C-C}}]$$

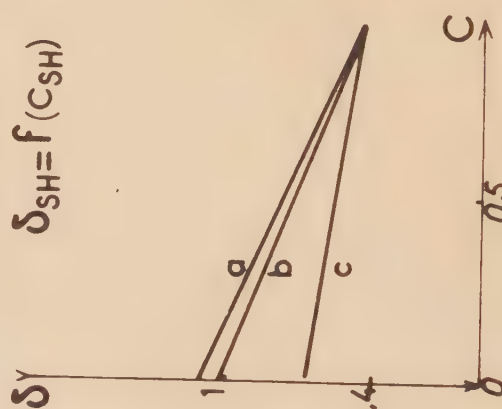


RSH infiniment dilué dans CCl_4

Autoassociation

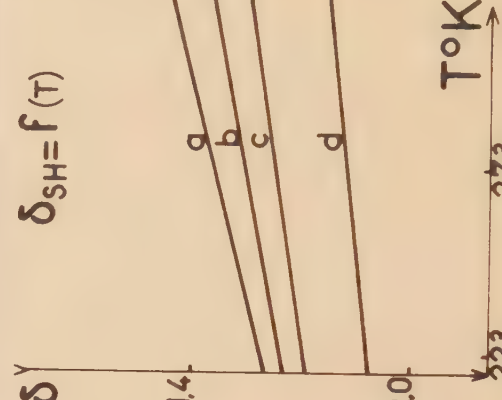


$$\delta_{\text{SH}} = f(\text{C}_{\text{SH}})$$



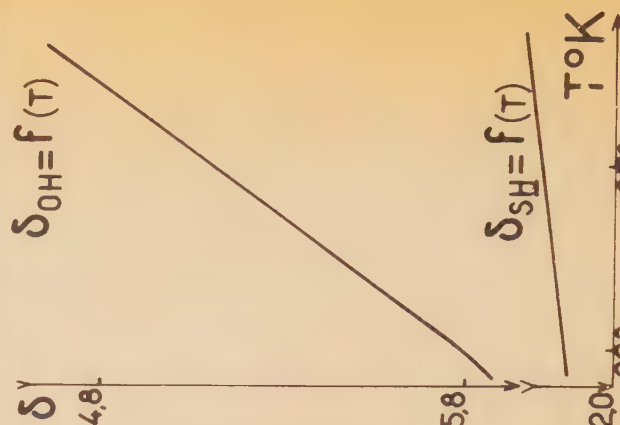
$\text{CH}_3\text{SH} + \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_{12} & \text{(a)} \\ \text{CCl}_4 & \text{(b)} \\ \text{CHCl}_3 & \text{(c)} \end{cases}$

$$\delta_{\text{SH}} = f(\text{T})$$



RSH $\begin{cases} \text{CH}_3\text{SH} & \text{(a)} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} & \text{(b)} \\ \text{i-C}_3\text{H}_7\text{SH} & \text{(c)} \\ \text{n-C}_4\text{H}_9\text{SH} & \text{(d)} \end{cases}$

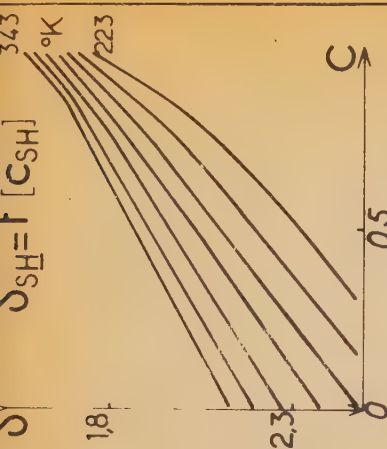
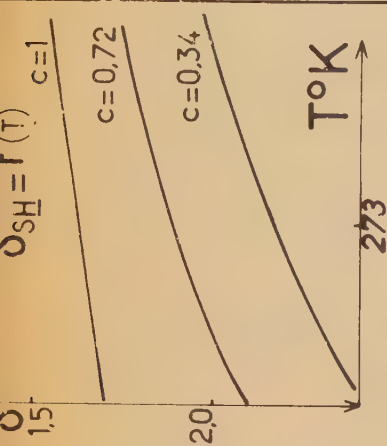
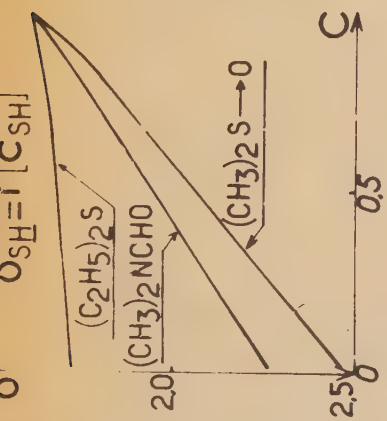
$$\delta_{\text{OH}} = f(\text{T})$$



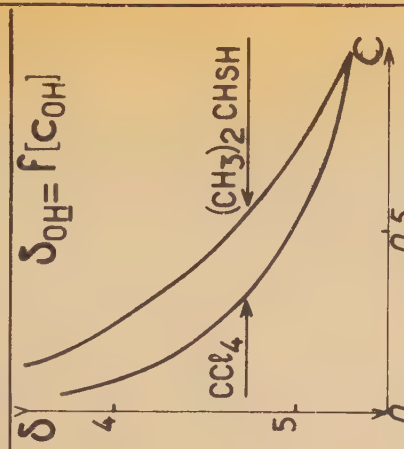
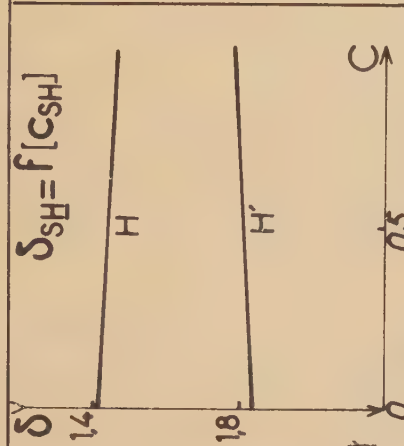
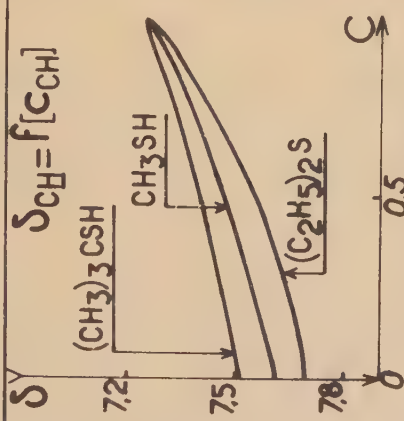
$\text{SH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

Complexation

RSH.....B

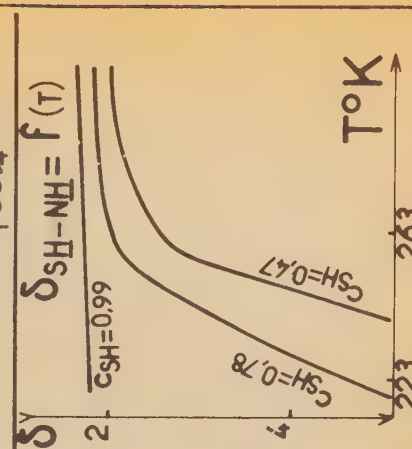
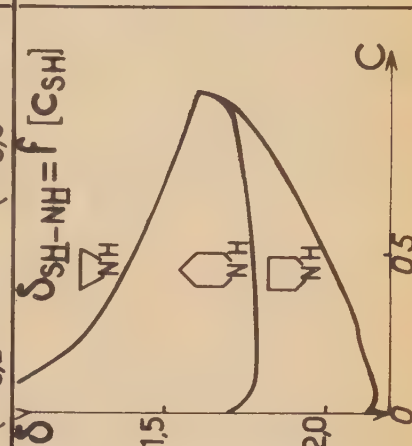
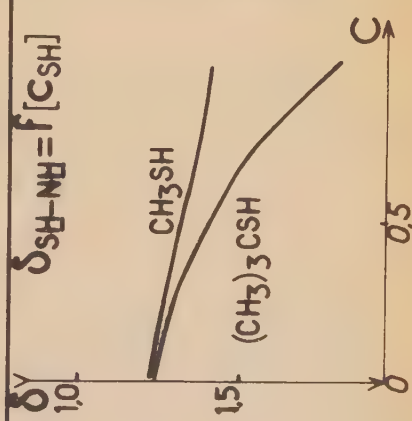


$(CH_3)_2CHSH + \text{Base}^*$



$(CH_3)_2CHSH + (CH_3)_2NCHO$

$CHCl_3 + \frac{RSH}{RSR}$



$C_2H_5OH + \frac{(CH_3)_2SH}{CCl_4}$

$RSH + CH_2 = CH-CH_2-NH_2$

$(CH_3)_2CHSH + R''NH$

$(CH_3)_2CHSH + \square NH$

Exchanges

RSH.....HN<

CHAPITRE I.
DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES ANTERIEURES SUR LES THIOLS

Etant donné la dispersion des données physico-chimiques relatives aux liaisons hydrogène du groupement SH, nous avons estimé nécessaire de rassembler dans cette première partie un résumé de l'apport de diverses techniques thermodynamiques, optiques, électriques et spectrales. L'écart à l'activité dans la série des thiols et la modification des propriétés physiques par dilution sont utilisés. On notera dans ce dernier cas l'emploi trop fréquent du benzène considéré à tort comme "solvant inerte".

1. - DONNEES THERMODYNAMIQUES.

1.1. - TEMPERATURES D'EBULLITION.--CHALEURS DE VAPORISATION

PLUMMER (188) suggéra de distinguer trois classes quant aux points d'ébullition : association très marquée ; association faible ; absence d'association.

En général, la valeur de la température d'ébullition augmente avec le poids moléculaire ; c'est ce que l'on observe en comparant les températures d'ébullition des premiers termes aliphatiques à chaîne linéaire.

Tableau II.

A poids moléculaire égal la ramification abaisse T_{eb} . On sait que l'existence d'autoassociations entraîne l'augmentation de la température d'ébullition. L'oxygène étant plus apte que le Soufre (159) à former des liaisons hydrogène, on s'attend, à poids moléculaire sensiblement égal, à une valeur T_{eb} plus élevée pour les alcools que pour les thiols. Par ailleurs, les interactions moléculaires ne perturbent pas l'accroissement de T_{eb} dans la série SH_2 , CH_3SH , $(CH_3)_2S$, contrairement à ce qui se produit dans la série oxygénée homologue (T_{eb} diminue) (159, 39).

Les chaleurs de vaporisation mesurées sous une pression de 1 atmosphère sont relativement peu élevées (de l'ordre de 8 000 calories par mole pour le terme en C_4 . (Tableau II).

Ces résultats montrent que, s'il existe des liaisons SH.... SH, elles sont certainement plus faibles que dans les alcools où la compétition des liaisons hydrogène est visible.

1.2. - TEMPERATURES DE FUSION. - CHALEURS DE FUSION

De même que la vaporisation, la fusion se fait à une température d'autant plus élevée que les molécules ont entre elles des forces de liaison plus difficiles à rompre. Les thiols linéaires se groupent en deux séries selon qu'ils comportent un nombre pair ou impair d'atomes de Carbone (220). Les points de fusion augmentent parallèlement avec le poids moléculaire dans les deux séries. Les termes ramifiés se situent souvent au-dessous des termes normaux. Les premiers termes (Tableau II) fondent plus bas que les alcools correspondants, et les chaleurs de fusion mesurées récemment sont relativement peu élevées (4 000 calories par mole pour le terme en C₅).

1.3. - SOLUBILITE

La solubilité est influencée à la fois par les autoassociations de chaque espèce et par les interactions mutuelles. L'étude de la solubilité des polymères dans le thiophénol (160) et les haloformes dans les thioéthers (232) et les thiols (71) renseigne sur les propriétés de donneur et d'accepteur de SH.

Les valeurs de solubilité obtenues semblent indiquer que le thio-phénol est un bon solvant de ces polymères et possède donc des propriétés de donneur de proton.

TABLEAU III

Solubilité (en gr. de soluté pour 100 gr. de solvant) (160).			
<u>Soluté</u>		<u>Solute</u>	
Acétate de polyvinyle	85	Triacétate de cellulose	0,032
Polyméthyl vinyl cétone	24	Chlorure de polyvinyle	0,048
Polyméthyl métacrylate	33	Vinylite	99

La comparaison de la solubilité de CHCl₂F et XH dans les composés soufrés et oxygénés homologues montre que les liaisons CH.... S existent mais sont beaucoup plus faibles que les liaisons CH.... O (232, 71). La solubilité

TABLEAU II

RSH - ROH
 Températures de fusion et d'ébullition
 Chaleurs de fusion et de vaporisation

R =	EBULLITION (°K) (p = 760 mm)		FUSION (°K)		CHALEUR DE VAP. (cal.par mole)	CHALEUR DE FUS. (cal.par mole)	REFERENCES	
	RSH	ROH	RSH	ROH	RSH	RSH	RSH	ROH
Méthane	279,13	338	150,16 ± 0,02	175	5872 ± 4	1411,4 ± 2	200	17
Ethane	308	352	125,26 ± 0,05	161	6401	1189	143 146	17
n-Propane	340,71	370	160,00 ± 0,05	147	7059 ± 5	1309 ± 0,6	185	17
Isopròpane	325,55	355	142,64 ± 0,05	184	6670 ± 3	1371	145	17
Tertiobutane	337,41	355,8	274,42 ± 0,05	298,5	6797	593,2	144	220
n-Butane	371,62	390,7	157,47 ± 0,05	183,8	7702	2500	204	59
Isobutane	361,65	381	128,31 ± 0,05	165	7412 ± 1	1190,8 ± 1,5	205	220
2-butane	358,14	373	133,02 ± 0,05	184	7312 ± 3	1548	147	220
n-Amyl	399,63	410°8	197,46 ± 0,05	194	8330 9825	4190	63	59
t-Amyl	372,28	387	169,4 ± 0,1	826	7497	145,4 ± 0,2	206	220

de l'eau dans les thiols est très faible (à température ambiante, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ et $3 \cdot 10^{-3}$ pour l'éthane et le méthane thiols). (42, 168, 201, 111). Ceci tient probablement au fait que les liaisons OH.... OH très fortes empêchent l'apparition des liaisons SH.... OH, et que l'atome de soufre est environ 180 fois plus gros que l'atome d'oxygène (111). A part l'eau, les thiols que nous avons étudiés sont solubles dans de très nombreux solvants de types différents : neutres, aprotiques, "acides" ou "basiques".

1.4. - CHALEURS DE MELANGE

Si les deux composés en présence sont du même type (soit donneurs de protons, soit accepteurs), la chaleur de mélange est nulle ; c'est le cas aussi pour des mélanges avec des composés tels que les hydrocarbures saturés. Dans le cas du mélange d'un accepteur et d'un donneur, la création de liaisons hydrogène augmente notablement la chaleur de mélange.

COPLEY et coll. (39) ont ainsi étudié les mélanges de deux thiols (heptane et benzène thiols) dans la N,N diméthyl acétamide, l'éther éthylique, l'acétone ; ils les ont comparés aux mélanges de phényl acétylène et de chloroforme dans ces mêmes solvants.

TABLEAU IV

Chaleurs de mélange (cal/mole de solution) pour des mélanges équimoléculaires. (39)				
	$C_7H_{15}SH$	C_6H_5SH	$C_6H_5C\equiv CH$	$CHCl_3$
N,N-diméthylacétamide	0	572	644	920
Ether éthylique	0	173	272	700
Acétone	0	150	200	...
Benzène	0	0	0	0

Les interactions soluté-solvant ne sont pas décelées dans l'heptane thiol ; il faut remarquer que des liaisons SH.... SH seraient en compétition avec des liaisons SH.... X. Par contre, avec le thio-phénol, il y a création de liaisons SH.... O, SH.... N avec formation d'un complexe équimoléculaire. Ces liaisons seraient plus faibles que CH.... O et CH.... N dans le phénylacétylène et le chloroforme.

1.5. - VISCOSITE

Les mesures de viscosité ne sont pas faites, en général, dans le but de déterminer des associations intermoléculaires. Certains auteurs ont cependant essayé de les relier entre elles : l'augmentation de la viscosité semblant aller de pair avec l'existence de liaisons hydrogène, KENDALL (115) a établi une échelle de viscosités correspondant aux composés associés ou non ; THOMAS (218) a pu en déduire "une chaleur de liaison hydrogène" au point d'ébullition en comparant les chaleurs de vaporisation obtenues à partir de mesures de viscosité et celles calculées dans les liquides non associés. L'utilisation de ces résultats pour l'établissement de relations bien définies entre viscosité et association se heurte au manque de connaissances théoriques sur l'état liquide. Nous signalons simplement que, dans le cas des thiols, la viscosité varie dans le même sens que le poids moléculaire, décroît avec la température, et a des valeurs comprises entre 0 et 1 à 2 centipoises (90, 91, 174). D'après KENDALL (115) les thiols seraient donc classés dans les liquides non associés, contrairement aux alcools qui, à nombre d'atomes de Carbone ou à poids moléculaire égal, ont des viscosités variant de 1 à 9 centipoises.(59).

1.6. - CRYSCOPIE

Lorsqu'elles sont anormales, les valeurs des poids moléculaires déterminées à partir de mesures cryoscopiques dans les solvants peuvent être un argument en faveur de l'existence de liaisons hydrogène. C'est ainsi que des liaisons S.... HN ont été mises en évidence dans de nombreux composés organiques soufrés tels que les thioamides, les thioanilides dilués dans le benzène ou le naphthalène (93, 95) et sur les esters des acides thio et dithiocarbamiques (26). Le poids moléculaire redevient normal lorsqu'un radical R est substitué au proton de NH ou aux deux protons de NH_2 , ou bien lorsque le proton est engagé dans une chélation (cas des o-nitro et o-carbaméthoxythioacétanilides.) Ceci est donc bien en accord avec la formation de liaisons intermoléculaires S.... HN. HEAFIELD (93) explique de la même manière (liaisons SH.... O) l'autoassociation des thioacides connue depuis longtemps dans le cas de l'acide thioacétique (AUWERS 1899). LINDBERG (135) attribue le haut poids moléculaire des thiolignines dans le dioxanne à la formation de fortes liaisons hydrogène.

Dans le cas des thiols, les poids moléculaires déterminés par mesures cryoscopiques dans le benzène sont sensiblement normaux, ce qui indique

qu'il y a peu (178, 180) ou pas de liaison hydrogène dans ce cas (129).

Le fait que l'acide benzoïque soit aussi polymérisé dans CS_2 que dans le benzène a fourni un argument contre la possibilité de liaison OH.... S.

1.7. - DENSITE. - VOLUME MOLAIRE

En simplifiant le problème, les composés autoassociés dans lesquels les distances intermoléculaires sont réduites, devraient présenter une densité plus grande et un volume molaire légèrement plus faible (14). Cependant, ces deux grandeurs sont affectées par d'autres facteurs que la liaison hydrogène, et la comparaison des volumes (90,91) doit, pour être valable, porter sur des molécules de même taille. Le fait que les densités des alcools soient inférieures à celle des thiols (59, 162, 163) ne permet pas de tirer de conclusions sur une éventuelle association des thiols, car les variations de rayon atomique, de volume, de poids moléculaire, en passant d'un groupe à l'autre sont importantes.

La comparaison de la densité "réelle" des mélanges avec celle calculée à partir des composantes n'apporte pas d'argument net en faveur de l'existence des liaisons SH.... X (162, 163, 225).

1.8. - TENSION SUPERFICIELLE

La tension superficielle γ , liée aux attractions moléculaires, est de l'ordre de 20 à 30 dynes par cm dans le cas des thiols. Elle décroît quand la température croît, ou quand on augmente la longueur de la chaîne (chaînes linéaires). A nombre égal d'atomes de carbone, la tension superficielle est plus faible pour les chaînes ramifiées (90, 91, 174).

Il existe probablement une relation entre cette grandeur et l'existence de liaisons intra ou intermoléculaires comme cela a été observé dans quelques cas particuliers. Elle semble surtout applicable pour la comparaison de composés très voisins et doit, toujours, être utilisée avec circonspection, en raison de son extrême sensibilité aux impuretés.

1.9. - PARACHOR

Le parachor ($P = \frac{M \gamma^{1/4}}{d_{liq} - d_{vap}}$) est fonction du volume molaire $V = \frac{M}{d}$ et de la tension superficielle γ . Bien que ces deux grandeurs soient affectées par la liaison hydrogène et que la tension superficielle soit particulièrement sensible aux impuretés, certains auteurs ont essayé d'en tirer des renseignements sur l'autoassociation : les premiers (98) en comparant les valeurs

observées et les valeurs calculées, les seconds (24) en suivant la variation du parachor en fonction de la température.

Dans le cas des thiols, il ne semble pas que l'on puisse tirer des résultats concluants de la différence entre valeur expérimentale (174, 90, 91) et valeur calculée (226) ni des variations du parachor en fonction de la température (222).

2. - DONNEES OPTIQUES ET ELECTRIQUES

2.1. - REFRACTION MOLAIRE. - INDICE DE REFRACTION.

Certains auteurs ont essayé de déterminer des liaisons intermoléculaires éventuelles entre soluté et solvant, en suivant la variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition du mélange (12) ; un changement de pente de la courbe serait l'indication de l'existence d'un complexe.

D'autres auteurs ont étudié la réfraction molaire R (liée au volume molaire et à l'indice de réfraction tous deux affectés par la liaison hydrogène) (14).

$$R = \frac{V_m (n^2 - 1)}{n^2 + 2}$$

Ces méthodes ne peuvent être appliquées aux thiols pour lesquels les seules valeurs d'indices de réfraction trouvées dans la littérature (59, 90, 174, 91) se rapportent aux thiols purs. Des mesures de réfraction molaire sur l'éthane thiol (14) montrent que l'additivité est respectée.

2.2. - POLARISATION MOLAIRE

La polarisation molaire P_2 tenant compte des polarisations électronique P_E et atomique P_A (polarisation par déformation) et de la polarisation par orientation P_O (dans le cas où la molécule possède un moment dipolaire permanent) a été déterminée pour quelques thiols infiniment dilués dans le benzène (164). P_E polarisation électronique est égale à la réfraction molaire. De la différence $P_2 - P_E$, MATHIAS (163) déduit la somme $P_A + P_O$. Les valeurs sont reportées dans le tableau V.

TABLEAU V

Polarisation molaire (en cm^3) à dilution infinie dans le benzène (25°) (163)								
THIOLS R - SH	P_2	ΔP_2	P_E	ΔP_E	$P_A + P_O$	$\Delta P_{(A+O)}$	P_O	P_A
Ethane	64,06	0	18,63				44,93	0,52
Propane	70,58	0	23,10	0	47,48	0	46,86	0,62
Isopropane	72,70	2,12	23,20	0,10	49,50	2,02	48,87	0,63
Butane	76,47	0	27,63	0	48,84	0	48,09	0,75
Isobutane	75,97	-0,5	27,66	0,03	48,31	-0,53	47,56	0,75
2-butane	78,69	2,22	27,69	0,06	51	2,16	50,25	0,75
tertio-butane	80,05	3,58	27,90	0,27	52,15	3,31	51,40	0,75

Ces résultats montrent que la somme des polarisations (atomique et par orientation) est très affectée par la ramification de la chaîne, alors que la polarisation électronique ne varie pas. Dans un travail ultérieur, ce même auteur, donnant à la polarisation atomique la valeur $0,027 P_E$ (164), précise que, dans la somme $P_A + P_O$, seule la polarisation par orientation est responsable de ces variations.

Certains auteurs (38) ont étudié la variation de la polarisation molaire accompagnant la formation de liaisons intermoléculaires. Dans le cas des thiols, des variations de P_2 avec la dilution dans le benzène et avec la température ont été mises en évidence (225).

2.3. - PERMITTIVITE DIELECTRIQUE

Une grande valeur de la permittivité diélectrique ϵ a souvent été invoquée pour prouver l'existence de liaisons hydrogène dans les liquides purs et les exemples de l'eau ($\epsilon \approx 80$ à 20°C) et des alcools ($\epsilon \approx 33$ pour le méthanol) sont classiques. Toutefois, ces données sont à utiliser avec précaution, car s'il y a formation de polymères cycliques - liaisons intermoléculaires - ($\epsilon = 6,4$ pour $\text{CH}_3\text{-COOH}$) ou si l'on a affaire à des liaisons intramoléculaires, la permittivité diélectrique est, en général, fortement abaissée. Les valeurs déterminées par MATHIAS (163, 164) et d'autres auteurs décroissent de 6,7 à 4,1 de l'éthane thiol à l'heptane thiol ; elles sont donc comparables - ou moins - pour les premiers termes - à celle de l'éthyl amine (6,4 associée).

TABLEAU VI

Permittivité diélectrique à 25°
(164)

THIOLS			THIOLS		
R	-	SH	R	-	SH
Ethane	6,667	6,912 (WANG 15°)	2-butane	5,466	
Propane	5,720		Tertiobutane	5,341	5,55 (KONDO 20°)
Isopropane	5,952		Pentane	4,672	
Butane	5,073	4,952 (WALLS 25°)	Hexane	4,344	
Isobutane	4,961		Heptane	4,109	

Peu de mesures de permittivité diélectrique des thiols ont été effectuées en fonction de la concentration dans différents solvants. Les valeurs relatives à des solutions dans le benzène se situent dans un domaine de concentration ω_2 en thiol trop restreint (163,164) pour que la linéarité de ϵ_{12} en fonction de ω_2 puisse être considérée comme preuve d'une absence d'association (219, 52)

2.4.- MOMENTS DIPOLAIRES

L'expression du moment dipolaire donnée par DEBYE :

$$\mu_0^2 = \frac{9kTM}{4\pi Nd} \left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right] \quad (1)$$

qui tient compte seulement du dipôle permanent de la molécule, n'est pas, en général, applicable aux molécules polaires à l'état liquide pur. Cependant, SHIRAI l'a utilisée dans l'étude de quelques amines et obtient, en appliquant cette relation, un bon accord entre la valeur de μ calculée à partir de la permittivité diélectrique du liquide pur et celle obtenue dans les solutions diluées (solvants non polaires) ; ce résultat est attribué à l'absence d'interactions dipolaires. Cependant, les relations les plus utilisées dans le cas de liquides polaires sont celles d'ONSAGER et de KIRKWOOD; la première met en jeu l'effet du dipôle sur le milieu environnant, la seconde l'orientation des molécules environnantes :

$$\mu_o^2 = \frac{9kTM}{4\pi Nd} \frac{(2\epsilon + \epsilon_\infty)(\epsilon + 2)}{3\epsilon(\epsilon_\infty + 2)} \left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right] \quad (2)$$

$$\mu_o^2 = \frac{1}{g} \cdot \frac{9kTM}{4\pi Nd} \frac{3(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{(\epsilon_\infty + 2)(2\epsilon + 1)} \left[\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right] \quad (3)$$

mais, dans ce dernier cas, la constante g dans laquelle entrent de nombreux facteurs tels que la nature de la substance, la concentration, la température, la rotation restreinte des molécules avoisinantes, reste une valeur empirique, si bien que l'équation d'ONSAGER est le plus fréquemment employée. Nous citerons également l'équation de YASUMI et KOMOOKA, utilisée par certains auteurs :

$$\mu_o^2 = \frac{3kT}{4\pi N} \cdot \frac{M}{d} \frac{\epsilon - \left[(n_\infty^2 + 2)/3 \right]}{\left[(n_\infty^2 + 2)/3 \right]^3} \quad (4)$$

En l'absence d'interactions moléculaires, on obtient en général, par application de l'équation(2), un bon accord entre valeurs à l'état liquide pur et gazeux (ou dilué dans des solvants non polaires).

Dans le cas des thiols, les valeurs mesurées dans le benzène et comparées à celles calculées dans le liquide pur à partir des équations 2,3,4 (164) semblent indiquer un meilleur accord avec l'expression d'ONSAGER ; même si cet accord n'est pas parfait, il paraît difficile d'attribuer cette différence à une interaction benzène-thiol.

TABLEAU VII

RSH - Moments dipolaires (en debyes) (164)

R =	Etat liquide à 25° (calculé)			dans le benzène à 25° (mesuré)		
	DEBYE	ONSAGER	YASUMI	MATHIAS	HUNTER	KUBO
Ethane	1,22	1,57	1,66	1,48	1,48	gaz $\begin{cases} 1,56 \\ 1,58 \end{cases}$
Propane	1,26	1,55	1,65	1,51	1,44	
Isopropane	1,32	1,64	1,74	1,55		
Butane	1,30	1,54	1,64	1,53	1,39	1,51 (225)
Isobutane	1,30	1,53	1,63	1,53		
I-Me-Propane	1,36	1,65	1,75	1,57		
Tertiobutane	1,38	1,67	1,78	1,59		1,60 (solide I KONDO)
Pentane	1,33	1,54	1,66			
Hexane	1,36	1,55	1,68			
Heptane	1,38	1,55	1,69			

De mesures de thiophénols dans le benzène, LUMBROSO (138,139) conclut qu'il n'y a probablement pas de liaisons thiol-benzène, en accord avec d'autres auteurs (99, 100).

La différence entre valeurs expérimentales et valeurs calculées selon la méthode de SMITH (211) (Tableau VIII) est attribuée aux seuls effets d'induction (124).

TABLEAU VIII

Moments dipolaires

THIOLS	μ calculé	μ observé	$\Delta\mu$
SH ₂		1,17	
Méthane	1,34	1,26	- 0,08
Ethane	1,35	1,39	+ 0,04
Isopropane	1,42	1,53	+ 0,11
Tertiobutane	1,43	1,55	+ 0,12

Le moment dipolaire d'un soluté dans un solvant non polaire étant influencé par les interactions soluté-solvant, SHARPE (207) a cru pouvoir étudier la force relative de liaisons du type donneur-accepteur dans de nombreux mélanges en utilisant deux solvants de constantes diélectriques sensiblement égales (benzène et tétrachlorure de carbone : 2,273, 2,227). Appliquée aux sulfures, cette méthode indiquerait l'apparition de faibles différences d'interactions en fonction du solvant.

TABLEAU IX

Moments dipolaires

	μ dans le benzène (en debyes)	μ dans le CCl ₄ (en debyes)	$\Delta\mu$
Sulfure de diallyle	1,33	1,39	0,06
Sulfure de méthyle	1,46	1,55	0,09

Les mesures relatives au tertiobutane thiol (138,139) ne permettent pas de conclure à l'existence d'interactions thiol-solvants. Prenant pour valeur de μ de l'éthane thiol gaz 1,56 D, KONDO suggère que l'association moléculaire est très faible dans le tertiobutane thiol (119).

Une méthode intéressante utilisant le moment dipolaire est celle établie par HUYSKENS et coll. (101) pour déterminer la nature des polymères formés par des liaisons intermoléculaires. Malheureusement, son domaine d'application se situe surtout vers les liaisons intenses, ce qui n'est pas le cas des thiols.

Soulignons que cette technique de mesure est moins sensible aux interactions moléculaires que celles que nous avons utilisées.

3. - DONNEES SPECTRALES

3.1. - INFRAROUGE, RAMAN, ULTRAVIOLET

Les changements observés dans les spectres infrarouge (75) (ainsi que Raman et Ultraviolet) lors de la formation de liaisons intermoléculaires, sont un puissant moyen d'étude des liaisons hydrogène (7, 186, 89). Ces modifications se traduisent essentiellement en infrarouge par la variation de plusieurs paramètres :

- le déplacement en fréquence de ν_s lié à la variation de la constante de force, au changement de distance interatomique (161)

$$\nu \neq \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} ; \quad \frac{dr}{r} = -\frac{1}{3} \frac{dk}{k} = -\frac{2}{3} \frac{d\nu}{\nu}$$

et à la polarisabilité du solvant (104)

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu_{\text{gaz}} - \nu_{\text{sol}}}{\nu_{\text{gaz}}} = C \frac{n^2 - 1}{2n^2 - 1}$$

- la variation de la largeur de la raie ν_s

- l'intensité intégrée A (variant avec le moment dipolaire).

$$A = 10^{-3} \frac{N_0 \cdot \pi}{3Mc^2} \left[\frac{\partial \mu}{\partial r} \right]^2 \quad (161)$$

Les valeurs de ces différents paramètres dépendent de la température, de la nature et de la concentration du solvant. L'effet est prépondérant pour la vibration fondamentale ν_s , mais peut être observé également sur les harmoniques et sur la vibration de déformation.

Des renseignements du même type peuvent être fournis par les spectres Raman (et ultraviolet) mais les données, en général, sont un peu moins nombreuses qu'en infrarouge.

Les mesures relatives aux thiols -U. V. (53 173) ; Raman (32, 177)- dilués dans le benzène ou dans des solvants complexants (202) indiquent l'absence de liaisons de type SH.... SH, et l'existence de liaisons SH.... O, SH.... N. Des résultats analogues sont donnés par des études en infrarouge : aucune variation n'apparaît dans le cas des solutions benzéniques (86, 187, 107) de thiols. Dans le cas de solvants "inertes", tels que CCl_4 , CHCl_3 et certains carbures cycliques et aromatiques (105, 106, 172, 191, 6, 178, 36, 44) ou de solvants "complexants" tels que éthers, cétones, sulfoxides, amines, amides, nitriles (20, 105, 106, 6, 86, 223, 25, 135, 191, 140, 82, 83, 36, 214), la plupart des auteurs observent des variations de fréquence, d'intensité, de largeur de raie pour ν_{SH} et en déduisent l'existence de faibles liaisons SH... N, SH.... O. Les liaisons SH.... B ainsi mises en évidence sont moins intenses que NH.... B et OH.... B (140). Ainsi, le déplacement en fréquence ν_{CH} est de 385cm^{-1} pour le phénol dans le DMSO et seulement de 27cm^{-1} pour le thiophenol dans ce même solvant ; dans l'acétone, $\Delta\nu/\nu$ passe de 6,9 pour le phénol à 3,1 pour le pyrrole et à 0,68 pour le thiophénol. Quant aux intensités intégrées, elles sont de 4 à 6 fois plus faibles dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ que dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (140).

Ainsi, de l'ensemble de ces données spectrales, il semble ressortir que, bien que SH soit plus acide que OH (58), et que le potentiel d'ionisation de S soit inférieur au potentiel d'ionisation de O, le groupement SH est moins apte que le groupement OH à former des liaisons de type RH.... X.

3.2. - RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (R. M. N.)

Les deux paramètres déplacement chimique δ et couplage spin-spin J peuvent être reliés aux différents facteurs électroniques intramoléculaires. Les variations du déplacement chimique δ avec la température et la dilution sont particulièrement utilisées dans l'étude des actions intermoléculaires (depuis les travaux de M.L. MARTIN notamment (156)).

Lorsque nous avons entrepris ce travail, les résultats R. M. N. sur les thiols restaient fragmentaires. Cependant, des variations de δ_{SH} avaient été mises en évidence dans quelques cas isolés : Ethane thiol dans CCl_4 (65), propane, benzyle (37) et benzène thiols (37, 180) dans CCl_4 . Ces variations ont été attribuées à l'existence de faibles liaisons hydrogène dans les thiols. Depuis nos premiers travaux, en 1964 (196), diverses publications sont venues, parallèlement aux nôtres, compléter les renseignements sur les actions intermoléculaires (166, 150, 151, 113).

C H A P I T R E II.

P R O P R I E T E S D I E L E C T R I Q U E S D E S T H I O L S

1. - RAPPEL DE QUELQUES DONNEES CLASSIQUES

L'examen des propriétés diélectriques des thiols aliphatiques permet d'obtenir des renseignements sur :

- les transitions de phase solide-solide et les possibilités de surfusion de ces composés par l'étude des variations de la permittivité statique ϵ_s en fonction de la température ;

- les mouvements des molécules, en particulier les réorientations moléculaires dans le liquide. L'étude de la relaxation diélectrique, bien que ne se suffisant pas à elle-même, peut contribuer à la connaissance des liaisons intermoléculaires (liaisons hydrogène par exemple) (11).

Nous rappellerons tout d'abord quelques notions classiques qui nous semblent nécessaires à la compréhension des propriétés diélectriques des thiols. Une étude développée de ces notions a été faite récemment par M. JAFFRAIN (13).

1.1. - TRANSITIONS DE PHASE

Nous rappellerons brièvement ce que représente la constante diélectrique statique ϵ_s à une température donnée^(*) ; puis nous verrons comment les variations de ϵ_s en fonction de la température permettent l'étude des transitions de phase.

1.1.1. - Rappel de quelques définitions

Si on applique un champ électrique à un corps polaire, il s'établit une polarisation P qui, en première approximation, comprend un terme induit $P_{ind.}$ et un terme d'orientation, plus important, $P_{or.}$. Au premier correspond la permittivité induite ϵ_{∞} , au second, la permittivité $\epsilon_{or.}$. La permittivité mesurée ϵ_s égale $\epsilon_{\infty} + \epsilon_{or.}$. La permittivité statique ϵ_s dépend de la température par l'intermédiaire du terme $\epsilon_{or.}$.

(*) Nous utilisons indifféremment les expressions synonymes : constante diélectrique, permittivité.

1.1.2. - Apport des mesures diélectriques à la détection des transitions de phase.

Par transition de phase, nous entendrons ici les changements d'état (solide-liquide), les transitions solide-solide, et les transitions vitreuses.

Pour que de tels changements soient décelables par mesures diélectriques, il faut que le composé étudié soit polaire afin que le terme $\epsilon_{or.}(T)$ existe. Dans ce cas, une transition du premier ordre d'une phase ordonnée (par

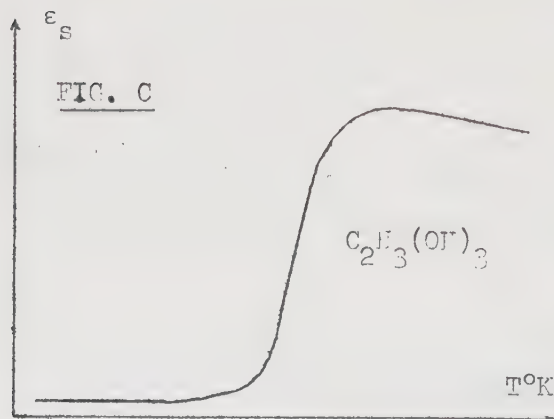
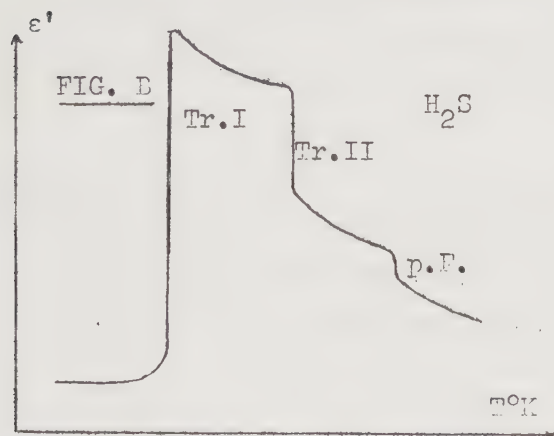
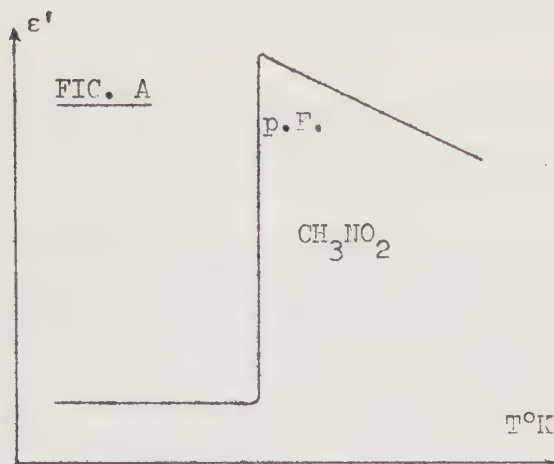
exemple solide) à une phase désordonnée (soit solide, soit liquide) se traduit par une augmentation brusque de ϵ_s à la température de transition (fig. A et B. Transition I). Cette augmentation est liée au fait que, dans la phase ordonnée $\epsilon_s \neq \epsilon_{\infty}$, dans la phase désordonnée $\epsilon_s = \epsilon_{\infty} + \epsilon_{or.}$.

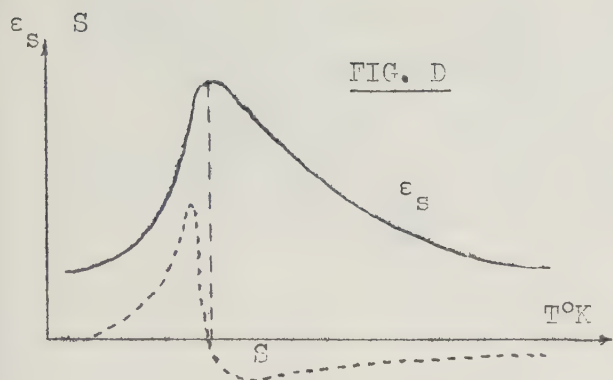
Le passage d'une phase ordonnée (ou désordonnée) à une autre phase ordonnée (ou désordonnée) peut parfois être décelé si la différence de densité entre les deux phases est suffisante (88). Toutefois, cette dernière variation reste toujours faible (fig. B Tr.II et P.F.).

Une transition du type vitreux (verre-liquide surfondu) se traduit par une augmentation progressive de ϵ_s avec la température (fig. C). Cependant, cette transition est souvent masquée par des phénomènes de relaxation diélectrique.

De plus, une indication concernant le degré d'ordre dans une phase donnée est fournie par le signe de $\frac{\partial \epsilon_s}{\partial T}$. En effet, la variation ΔS d'entropie résultant de l'application d'un champ électrique continu E à un diélectrique de permittivité statique ϵ_s est :

$$\Delta S = \frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} \cdot \frac{E^2}{8\pi} \quad (78)$$





L'entropie caractérise le désordre existant dans une phase donnée. Si $\frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} < 0$, $\Delta S < 0$: l'application d'un champ contribue à diminuer l'entropie, donc diminue le désordre (ex : liquide, phase désordonnée).

Si $\frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} > 0$, $\Delta S > 0$: l'application du champ augmente l'entropie et augmente le désordre (ex : solide ordonné (fig. D)(78)).

1.2. - RELAXATION DIELECTRIQUE

Nous décrirons rapidement le phénomène de relaxation à une température donnée et verrons l'apport des mesures diélectriques à l'étude des mouvements moléculaires.

1.2.1. - Description du phénomène de relaxation

Dans un système thermodynamique en équilibre, les molécules peuvent se trouver dans différents états énergétiques. L'équilibre correspond à une distribution des molécules entre les divers états, caractérisée par la fonction de partition du système. Toute perturbation extérieure détruit cet équilibre et le système tend à prendre une nouvelle distribution d'équilibre. Le passage non instantané d'un état d'équilibre à l'autre s'effectue par des états intermédiaires pendant lesquels l'équilibre n'est pas atteint : il y a relaxation. Ainsi, un condensateur imparfait (représenté par le schéma électrique capacité-résistance en série) soumis à l'instant t_0 à une tension constante ne se charge pas instantanément.

1.2.2. - Etude des mouvements moléculaires par mesures diélectriques.

1.2.2.1. - Principe

Des renseignements sur les réorientations moléculaires peuvent être obtenus à partir des mesures diélectriques. L'application d'une perturbation extérieure, un champ électrique constant par exemple, permet des mesures en régime transitoire. Ce régime est caractérisé par une constante de temps appelée temps de relaxation τ ; l'expérience montre que τ peut varier depuis des valeurs infiniment grandes jusqu'à 10^{-12} sec., selon les conditions expérimentales (état physique, échantillon, température...). Ce temps de relaxation permet d'accéder au temps de corrélation qui caractérise les mouvements moléculaires.

D'une manière pratique, τ apparaît dans la réponse du diélectrique (liquide ou solide) à l'action d'un champ électrique alternatif. Depuis la théorie élémentaire de Debye (51) une littérature abondante a été consacrée à une telle étude. Faisant suite aux travaux de KUBO (126), les théories récentes de GLARUM (85) et de COLE (33) relient la permittivité complexe ϵ^* du diélectrique à la transformée de FOURIER d'une fonction de corrélation :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \left\{ 1 + \left[L \left(- \frac{d\phi}{dt} \right) - 1 \right] \right\}^{-1}$$

Dans cette expression ϵ_s est la permittivité statique (à fréquence nulle) du diélectrique, ϵ_∞ sa permittivité à fréquence infinie ; $\phi(t)$ représente la fonction de corrélation du moment électrique $\vec{M}(t)$ de l'échantillon ; $\vec{\mu}(0)$ le moment électrique d'une molécule représentative à l'instant $t = 0$, soit :

$$\phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{M}(t) \cdot f^0 \rangle}{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{M}(0) \cdot f^0 \rangle}$$

dans cette expression, f^0 est la fonction de distribution moléculaire à l'équilibre en l'absence de champ électrique. Cette relation est tout à fait générale ; pratiquement, on ne sait pas toujours calculer la fonction de corrélation ; différents modèles sont donc utilisés pour rendre compte au mieux des résultats expérimentaux.

En particulier, si on suppose -comme le montre souvent l'expérience- une fonction de corrélation exponentielle décroissante, $\phi(t) = \exp.(-t/\tau)$, on retrouve la relation de Debye :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + j\omega\tau}$$

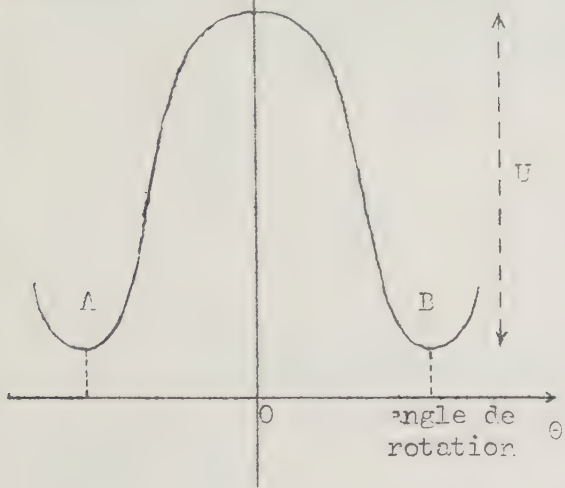
Le temps de relaxation ou temps de corrélation ainsi atteint varie avec la température. Dans un intervalle de température suffisamment restreint, il est correctement représenté par une relation du type Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 \exp. \left[\frac{U}{kT} \right]$$

U représente une certaine énergie dite "énergie d'activation".

Energie potentielle d'une molécule.

FIG. E.



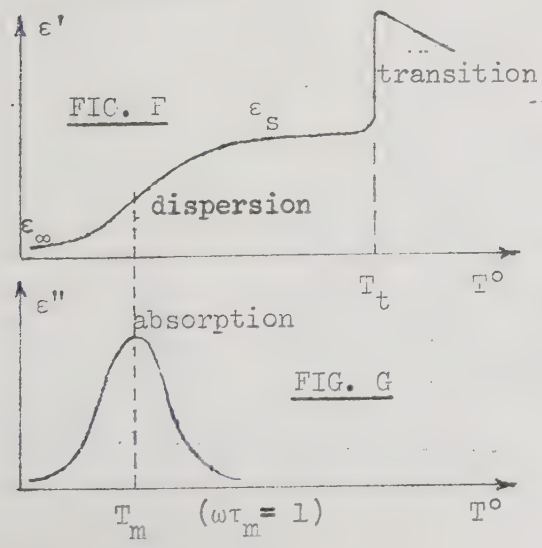
Ainsi, des mesures de ϵ^* en fonction de la température ou de la fréquence permettent d'atteindre les mouvements moléculaires dans les liquides ou les solides. Dans le liquide où règne un ordre à courte distance et où les agrégats moléculaires ont une certaine durée de vie, la relaxation structurale est prédominante, surtout à basse température. Dans le solide où les dipôles peuvent occuper plusieurs positions d'équilibre, les temps de relaxation sont reliés aux barrières de potentiel existant entre ces diverses orientations d'équilibre (fig. E)(78).

1.2.2.2. - Résultats

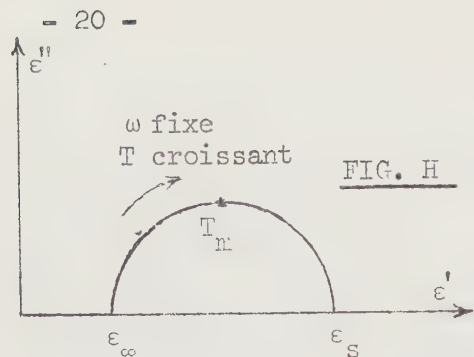
D'après ce que nous venons de voir, la permittivité complexe dépend de la température et de la fréquence, ce qui conduit à effectuer les mesures :

- soit à température fixe, en faisant varier la fréquence ; cette méthode est la meilleure, mais elle nécessite un outillage important (des fréquences très basses à l'infrarouge lointain) ;
- soit à fréquence fixe et température variable ; cette méthode est d'un emploi très souple, surtout dans le domaine des basses fréquences (10^2 à 10^6 Hz), mais l'exploitation des résultats expérimentaux est souvent délicate.

Dans notre travail, pour des raisons pratiques, nous avons appliqué la seconde méthode, en utilisant les techniques de mesure décrites par LE MONTAGNER (133).



Nous présenterons les résultats sous la forme de courbes donnant les variations de la partie réelle ϵ' et la partie imaginaire ϵ'' en fonction de la température, ainsi que quelques courbes $\epsilon'' = f(\epsilon')$. Sur $\epsilon'(T)$ on peut voir à la fois les transitions de phase et la dispersion liée à la relaxation (fig. F); sur les courbes $\epsilon''(T)$ (fig. G), l'absorption dipolaire.



Le diagramme $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ donne une indication de la distribution des temps de relaxation (c'est un demi-cercle dans le cas d'un seul temps de relaxation)(fig. H).

2. - RESULTATS EXPERIMENTAUX (196). - ETAT PHYSIQUE DES ECHANTILLONS.

Nous avons suivi les variations de la permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ en fonction de la température et de la fréquence pour quelques thiols aliphatiques. Les mesures ont été effectuées sur des produits d'origine commerciale dans un domaine de fréquences compris entre 10^2 et 10^6 Hz^(*), entre 80 et 300°K. La vitesse de réchauffement est inférieure à 1° par minute, celle de refroidissement variable selon le domaine thermique : dans ce dernier cas, on observe souvent un hystérèse thermique pour la température des maxima de ε'' (de l'ordre de 7°). Toutefois, les énergies d'activation calculées sont identiques au refroidissement et au réchauffement et ne sont donc pas affectées par le sens de la variation thermique.

2.1. - ETHANE THIOL C_2H_5SH

Les courbes $\varepsilon'(T)$, $\varepsilon''(T)$, tant au refroidissement qu'au réchauffement

Figure 1

rappellent celles observées pour le malonate d'éthyle (103). On note en particulier :

• au refroidissement : une augmentation de ε' quand la température décroît, puis une diminution rapide dans un intervalle de températures dépendant de la fréquence. Cette diminution (ou dispersion diélectrique) s'accompagne d'une absorption intense ($\varepsilon'' \neq 3$) sur les courbes $\varepsilon''(T)$. Le passage par le 'point de fusion' (125°K) n'est marqué par aucune variation de ε' ;

Figures 1 A, 1 C

(*) représenté sur les courbes $\varepsilon'(T)$, $\varepsilon''(T)$ par 2,3... 6.

• Au réchauffement : la région de dispersion-absorption apparaît

Figures 1 B, 1 D

encore complètement pour les fréquences les plus basses (10^3 et 10^4 Hz). Pour $\nu = 10^5$ Hz, ϵ'' n'atteint pas sa valeur maximum en fin de dispersion, par suite d'une chute brutale de $\epsilon'(T)$ aux trois fréquences simultanément, vers 105°K . Cette variation, indépendante de la fréquence (contrairement à la variation observée dans la région de dispersion) indique un changement de phase. Entre 105 et 125°K , la permittivité diélectrique ϵ' reste faible (de l'ordre de grandeur de ϵ_s à fréquence infinie). Vers 125°K , température de fusion de l'éthane thiol, ϵ' augmente à nouveau pour reprendre une valeur élevée caractérisant l'état liquide.

Ce type de courbe a été observé par M. FREYMAN, M. JAFFRAIN, J. MEINNEL, G. MARTIN pour de nombreux liquides surfondant au refroidissement et cristallisant au réchauffement : malonate d'éthyle (103), organo-phosphorés (73, 74), halogénures d'alcoyle (154, 155) etc...

La surfusion du liquide au refroidissement se traduit en effet par l'absence de variation de $\epsilon'(T)$ à la température présumée de cristallisation

Figure 1 C

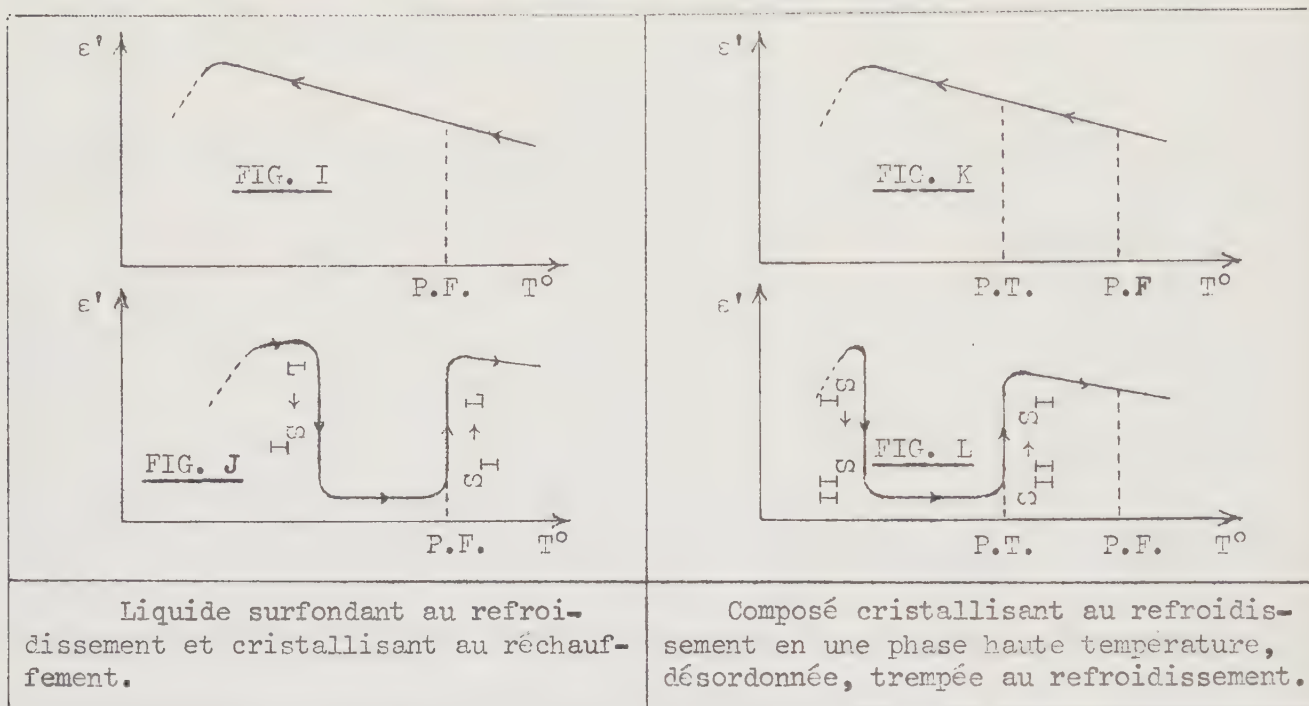
Le changement de phase observé au réchauffement correspond alors à la cessation de surfusion.

Figure 1 D

Entre 105 et 125°K , l'échantillon est cristallisé dans une phase ordonnée, comme l'indiquent les faibles valeurs de ϵ' dans cet intervalle. Signalons cependant que la cristallisation peut ne pas être observée sur les courbes $\epsilon'(T)$ quand le composé cristallise dans une phase haute température désordonnée (ou "plastique" ou "rotationnelle"). Dans la phase haute température, les molécules ont encore la possibilité de se réorienter et la permittivité est du même ordre de grandeur que dans les liquides. Ces phases haute température peuvent également être trempées à basse température et ne se transformer en phase basse température qu'au réchauffement (cyclohexanol (195)). Rappelons que,

dans ce cas, la fusion ne s'observe pas non plus au réchauffement, et les deux transitions de phase qui apparaissent correspondent aux passages de la phase haute température à la phase basse température et de la phase basse température à la phase haute température.

Le schéma ci-dessous résume les différents phénomènes évoqués :



Il n'est donc pas possible de confondre ces deux types de composés sauf peut-être dans le cas très particulier où le domaine d'existence de la phase haute température est très étroit. Nous avons également pu observer, dans certains cas (origine différente des échantillons, refroidissement plus lent), la cessation de surfusion au refroidissement, vers 94°K

Figures 2 A, 2 B

Enfin, nous noterons que l'aspect des courbes de dispersion et d'absorption est exclusivement lié à la présence de liquide surfondu. Nous l'avons vérifié en effectuant des cycles thermiques autour de la température de recristallisation, selon la technique utilisée par M. JAFFRAIN (103) et L. REINISCH (195). La figure 1 B (en pointillé) montre que le cristal obtenu entre 105 et 125°K ne présente pas de domaine de dispersion. Dans le cas où la

surfusion cesse au refroidissement, le phénomène d'absorption diélectrique ne peut être observé qu'incomplètement (fig. 2).

TABLEAU X

Ethane thiol

Fusion	Cristallisation	Absorption diélectrique							
		$\nu = 10^3 \text{ Hz}$		$\nu = 10^4 \text{ Hz}$		$\nu = 10^5 \text{ Hz}$		U_{eV}	log A
		$\epsilon''_{\text{m.}}$	T_{c}	$\epsilon''_{\text{m.}}$	T_{c}	$\epsilon''_{\text{m.}}$	T_{c}		
125°K	Au réchauffement 100 - 107°K	5,11	91°K	5,45	94°K	5,16	98°K	0,53	32
	Au refroidisse- ment 94°K								

2.2. - BUTANE THIOL n - C_4H_9SH

Ce composé présente les mêmes caractéristiques que l'éthane thiol :

Figure 3

il surfond au refroidissement et cristallise au réchauffement vers 125°K. L'absorption est partiellement tronquée aux fréquences les plus élevées par suite de cette transition. Par contre, le produit cristallisé présente encore une faible absorption diélectrique

Figure 3 B

($\epsilon''_{max} \neq 0,02$ à 100 kHz dans le solide et 1,5 dans le liquide surfondu). Malgré le léger déplacement (3° environ) de la température des maxima de ϵ'' , l'énergie d'activation est, dans les deux cas, voisine de 0,71 eV

Figure 8

Nous pensons donc qu'il peut s'agir de traces de liquide surfondu restant dans le solide. C'est peut-être le cas également du méthane thiol que nous avons étudié d'une manière beaucoup moins précise, en raison de difficultés techniques ; nous obtenons une valeur approchée de U de l'ordre de 0,9 eV.

TABLEAU XI

Butane thiol - Méthane thiol

R	Fusion	Cristallisation	Absorption diélectrique									
			$\nu = 10^2$ Hz		$\nu = 10^3$ Hz		$\nu = 10^4$ Hz		$\nu = 10^5$ Hz		U _{eV}	log A
			$\epsilon''_{m.}$	T _c ^{°K}	$\epsilon''_{m.}$	T _c ^{°K}	$\epsilon''_{m.}$	T _c ^{°K}	$\epsilon''_{m.}$	T _c ^{°K}		
n-C ₄ H ₉	157°K	au réchauffement 120-130°K	liq. 1,51	110	1,74	113	1,60	117	1,67	121	0,71	35
			sol. 0,018	107	0,022	110	0,023	115	0,025	117	0,71	35
CH ₃	150°K				0,019	103	0,016	105	0,017	108	0,9	47

2.3. - ISOPROPANE THIOL (CH₃)₂CH-SH

Le comportement des propanethiols diffère considérablement de celui des échantillons précédents et serait peut-être à rapprocher de celui des thiols à longue chaîne (80) qui présentent une transition de phase à l'état solide.

Dans le cas de l'isopropane thiol, les courbes $\epsilon'(T)$ au refroidissement montrent une chute brutale vers 120°K, exprimant ainsi une cristallisation de l'échantillon

Figure 4 D

Tout près de la discontinuité de ϵ' , une région de dispersion apparaît, accompagnée d'absorption diélectrique. Les mêmes phénomènes se reproduisent au réchauffement

Figure 4 B, E

en sens inverse. Le diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ en forme d'arc de cercle correspond à une distribution symétrique des temps de relaxation (34), ce qui est généralement l'indice d'une absorption en phase solide. Or, les mesures de chaleur spécifique en fonction de la température (145)

Figure 6 B

ont montré l'existence d'une transition solide-solide à 112°K ($\Delta H = 12,63 \text{ cal.mol}^{-1}$). Nous n'avons pas décelé cette transition par mesures diélectriques, probablement en raison de la trop faible énergie de transition (145) mise en jeu. Nous pensons

néanmoins que l'absorption diélectrique a lieu dans la phase haute température (stable entre 112° et 140°K)

TABLEAU XII
Isopropane thiol

Fusion	Cristallisation	Absorption diélectrique									
		$\nu = 10^2$ Hz		$\nu = 10^3$ Hz		$\nu = 10^4$ Hz		$\nu = 10^5$ Hz		U_{eV}	log A
		$\epsilon''_{m.}$	T_c^{oK}	$\epsilon''_{m.}$	T_c^{oK}	$\epsilon''_{m.}$	T_c^{oK}	$\epsilon''_{m.}$	T_c^{oK}		
142°K	au refroidissement 120°-125°K	0,35	116	0,52	127	0,66	137	>0,68	>143	0,30	16

2.4. - PROPANE THIOL $n-C_3H_7SH$

Figure 5

o. Courbes $\epsilon' = f(T)$

Au refroidissement (ab) nous observons une discontinuité de ϵ' aux environs de 130°K ; ϵ' passe de 7,5 à 3,5 (bc)

Figure 5 B

Au réchauffement (ec), vers 120-130°K, ϵ' décroît de 3,5 à 2 (fg), puis augmente de 2 à 3,7 entre 145 et 150°K (hi). A la température de fusion (≠ 160°K) on note une variation plus importante de ϵ' (de 3,7 à 7) (jk).

Ces variations montrent qu'il existe une transition solide I-solide II. Au refroidissement, la phase I, dite phase haute température, est trempée jusqu'à 80°K et la transformation solide I-solide II ne s'effectue qu'au réchauffement : elle est suivie de la transition normale II - I vers 150°K. (hi).

Par un refroidissement à partir de 135°K, nous avons confirmé la stabilité de la phase II pour une température inférieure à 150°K. L'étude des propriétés thermodynamiques (185)

Figure 6 F

avait déjà permis de signaler cette transition et de calculer l'énergie correspondante, soit 949 cal. mole⁻¹.

D'autre part, nous avons fait un diagramme d'analyse thermique

différentielle $\Delta T^\circ = f(T^\circ)$ (en collaboration avec M. BOSIO, au Laboratoire de M. EPELDOIN).

Figure 7

Cette expérience effectuée sur un très petit échantillon ($\approx 1 \text{ mm}^3$), ce qui évite ici la surfusion, fait apparaître la cristallisation au refroidissement, vers 145°K , suivie de la transition solide I- solide II, vers 108°K ; au réchauffement, les mêmes phénomènes se reproduisent en sens inverse, avec un déplacement en température, de l'ordre de 10° .

• Courbes $\epsilon'' = f(T)$

Ces courbes font apparaître un phénomène d'absorption diélectrique dans la phase solide I ; la phase solide II n'en présente pas dans le domaine de fréquences et de températures examiné.

Figure 5 A

Cependant, contrairement à ce qu'on observe généralement dans les phases "haute température" dites "plastiques" (cyclohexane (195), tertio-butane thiol (88, 119, 120)), la phase I, dans laquelle apparaît l'absorption dipolaire, n'est que faiblement désordonnée, comme l'indique la faible valeur de ϵ'_I par rapport à $\epsilon'_{\text{liquide}}$; le désordre serait plutôt d'un type analogue à celui rencontré dans les thiols à longue chaîne (80).

2.5. - TERTIOBUTANE THIOL $(\text{CH}_3)_3\text{C-SH}$

La courbe $\epsilon'(T)$ laisse apparaître au refroidissement une diminution sensible de ϵ' vers 250°K , suivie d'une remontée progressive jusqu'à 150°K , température où l'on observe une chute brutale de ϵ' ; cette dernière transition apparaît également au réchauffement vers $158\text{-}160^\circ\text{K}$, suivie d'une faible augmentation de ϵ' à 168°K . Au delà ϵ' diminue si T augmente. D'après les courbes $C_p(T)$ (144)

Figure 6 D

et les mesures diélectriques de KONDO (119, 120), le tertio-butane thiol présente plusieurs phases rotationnelles à l'état solide ; la transition que nous avons notée correspond au passage de la dernière phase rotationnelle (II) à la phase ordonnée (I). La faible augmentation de ϵ' à 168°K traduit le passage

de la forme rotationnelle II à la phase rotationnelle III signalée par KONDO (119). Nous avons noté l'absence d'absorption diélectrique importante dans les domaines de fréquences et de températures examinés.

3. - DISCUSSION DES RESULTATS

3.1. - INTRODUCTION

Les thiols étudiés présentent un domaine de dispersion soit à l'état solide (ex. : propane et isopropane thiols), soit à l'état liquide surfondu (ex. : éthane et butane thiols).

Le manque de données cristallographiques sur les thiols à basse température ne nous permet pas de proposer avec certitude un modèle rendant compte de la relaxation observée dans la phase rotationnelle des propanes thiols. C'est pourquoi nous ne parlerons pas ici des solides, mais, par contre, des caractéristiques de l'absorption dans les liquides surfondus qui sont mieux connues ; elles ont été récemment décrites et illustrées par M. JAFFRAIN (103). Nous essaierons de voir si l'on retrouve dans les éthane et butane thiols ces caractéristiques de l'état surfondu. Les modèles répondant à une théorie tout à fait générale seront présentés dans ce cadre.

3.2. - ABSORPTION DANS LES LIQUIDES SURFONDUS

Nous envisagerons le cas de l'éthane et du butane thiols.

Figures 1 et 3

Les caractéristiques de l'absorption diélectrique dans cette phase sont maintenant mieux connues, à la suite de nombreux travaux antérieurs :

- Alcools (84, 47, 35, 57, 136)
- halogénures d'alcoyle (56, 154, 155, 167, 40)
- organophosphorés (72, 73, 74)
- cétones, esters (103)

Cette absorption existe dans tous les liquides surfondus polaires, qu'ils soient ou non associés par liaison hydrogène, à la seule condition qu'ils puissent être refroidis suffisamment au-dessous de leur point de fusion sans cristalliser. Les traits caractéristiques de cette absorption

Figures 3, 8

sont les suivantes :

- Permittivité diélectrique ϵ' élevée en dehors de la région de dispersion, du même ordre de grandeur que dans les liquides.

Figure 3 D

- Valeur numérique de $\epsilon''_{\max}$ élevée, mais généralement inférieure à $1/2 (\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ (on sait que cette valeur particulière de $\epsilon''_{\max}$ est obtenue quand il y a un seul temps de relaxation).

Figure 3 A

- Distribution asymétrique des temps de relaxation.

Figure 3 C

Le diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ est asymétrique et peut être représenté par une équation de la forme Cole-Davidson (47) :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau_0)^\beta} \quad 0 < \beta \leq 1$$

τ_0 représente le temps de relaxation maximum de la distribution (45) et β un paramètre positif compris entre 0 et 1 caractérisant l'écart par rapport à l'équation de Debye ($\beta = 1$).

- Valeur généralement élevée de l'énergie d'activation apparente à basse température.

Figure 8

déduite des courbes $\log v = f(1/T_m)$ exprimant le log de la fréquence de mesure en fonction de la température T_m du maximum de $\epsilon''(T)$.

3.2.1. - Permittivité diélectrique ϵ'

Au refroidissement, nous n'avons observé aucune discontinuité de $\epsilon'(T)$ lors du passage par le point de cristallisation "normal" (125°K).

Figure 1 C

$\epsilon'(T)$ a même valeur que dans le liquide ($\epsilon' \approx 10-12$ pour l'éthane thiol et 7-8 pour le butane thiol). La diminution de $\epsilon'(T)$ à des températures très

inférieures à la température de fusion, est liée au phénomène d'absorption diélectrique et dépend de la fréquence de mesure.

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles observées pour les organophosphorés (73): $\epsilon' \approx 7-15$ et les halogénures d'alcoyle (154): $\epsilon' \approx 10-20$ mais très nettement inférieures à celles des alcools (pour l'éthanol par exemple, ϵ' atteint une valeur supérieure à 60 (112)). Pour ces dernières, l'exaltation de la permittivité diélectrique a été attribuée (23)(117) à l'existence de fortes interactions moléculaires démontrées par d'autres techniques (mesures infrarouge et R. M. N. notamment). Les thiols présentent bien la valeur ϵ' attendue dans le cas de liquides surfondus ; les valeurs observées, faibles par rapport à celles des alcools, permettent de penser qu'il n'y a pas de fortes actions intermoléculaires. Cependant, nous montrerons (chapitre III) par R. M. N. qu'il existe de faibles liaisons hydrogène dans ces liquides.

3.2.2. - Pertes diélectriques $\epsilon''_{\max}$

Les valeurs que nous avons obtenues à basse fréquence se situent entre 2 et 5

Figure 1 A, 1 B

Figure 3 A

et sont donc relativement élevées par rapport au solide ($\epsilon''_{\max}$ de l'ordre de 0,1)..: $\epsilon''_{\max}$ reste généralement inférieur à $1/2 (\epsilon_s - \epsilon_\infty)$: ainsi, dans le cas du butane thiol

Figure 3 C

$\epsilon_s \approx 8$, $\epsilon_\infty \approx 2,4$ et $\epsilon''_{\max} \approx 1,7$. Ceci montre qu'il n'y a pas un temps de relaxation unique ; s'il en était ainsi, l'expression de $\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left(\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right)$ conduirait à $\frac{\epsilon''}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = 1/2$ pour $\omega\tau = 1$.

Un moyen couramment utilisé pour déterminer "l'amplitude" de la distribution éventuelle des temps de relaxation consiste à tracer le diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$. Comme nous l'avons rappelé (1.2.2.2.), ce diagramme n'est circulaire que si le temps de relaxation est unique.

3.2.3. - Distribution des temps de relaxation

Nous avons donc tracé le pseudo-diagramme Cole-Cole $\epsilon'' = f(\epsilon')$ pour le butane thiol à 1 kHz entre 100 et 140°K. La courbe que nous avons obtenue

Figure 3 C

est asymétrique ; on peut en rendre compte (47) par une équation du type :

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau_0)^\beta} \quad 0 \leq \beta \leq 1$$

Dans cette expression, le paramètre β exprime l'écart par rapport au temps de relaxation unique. Nous avons déterminé β de deux manières :

a/ - par l'angle $\beta \frac{\pi}{2}$ entre la partie rectiligne du diagramme et l'axe des ϵ' : $\beta \frac{\pi}{2} \approx \frac{7\pi}{16}$, ce qui donne pour β une valeur voisine de 0,4.

b/ - par la relation :

$$\frac{\epsilon''_{\max}}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \cos \left[\frac{\pi}{2(1 + \beta)} \right]^{1+\beta} \quad \text{entre } \epsilon''_{\max}, \epsilon_s, \epsilon_\infty, \beta$$

De la courbe $\frac{\epsilon''_{\max}}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = f(\beta)$ tracée par Davidson (45), nous avons déduit également la valeur $\frac{\epsilon''_{\max}}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = 0,4$.

Ces résultats sont en faveur d'une distribution très importante des temps de relaxation. β est très souvent compris entre 0,5 et 0,8 (103). Pour en rendre compte physiquement, plusieurs modèles ont été proposés :

3.2.3.1. - Hypothèse de Davidson (45)

Pour Davidson (45), qui a introduit le premier la relation :

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau_0)^\beta}$$

la distribution des temps de relaxation peut résulter d'une distribution con-
tinue de fonctions exponentielles, limitée par la fonction $\exp. (-t/\tau_0)$. τ_0 représente le τ maximum de cette distribution. La signification physique qu'il suggère alors est la suivante : la réorientation d'une molécule donnée varie de façon continue selon son environnement. Les molécules contribuent indépendam-
ment (phénomènes non coopératifs) l'une de l'autre à la relaxation.

τ_0 correspond à la réorientation de la molécule dont l'environnement est le plus ordonné. Toutefois, comme le fait remarquer DAVIDSON, il est difficile de concilier cette représentation avec le fait que les mouvements moléculaires dans le liquide sont coopératifs ; de plus, si l'entité qui se réoriente est la molécule, on conçoit difficilement que la relaxation soit représentée par la même expression quel que soit le type de molécule envisagé.

3.2.3.2. - Hypothèse d'Adam (3)

Dans cette hypothèse, la phase condensée, liquide ou solide, isotrope, est constituée par un mélange régulier de dipôles et de lacunes. Si on isole un dipôle, la "cage" formée par ses voisins -cage dans laquelle il peut se réorienter- sera d'autant plus grande que le nombre de lacunes proches de lui sera plus élevé. Adam divise alors le liquide envisagé en régions "coopératives" comprenant z mailles et a lacunes ; la fonction de relaxation moléculaire s'exprime alors par :

$$\phi(t) = \sum_{a=0}^{a=z} A_a \exp. \left(- \frac{t}{\tau_a} \right)$$

Dans cette expression, $\tau_a = \frac{1}{W_a}$, W_a étant la probabilité de réorientation d'un dipôle entouré de a lacunes. A_a représente la fraction de régions coopératives contenant a lacunes. L'entité qui se réoriente avec le temps de relaxation τ_a est donc formée par un ensemble de molécules et de lacunes. Le processus de relaxation apparaît donc comme étant beaucoup plus lié aux aggrégats moléculaires qu'à la nature même des molécules qui composent cet aggrégat.

3.2.3.3. - Hypothèse de Glarum (85)

Cette hypothèse fait appel au processus coopératif suivant : Le modèle utilisé, unidimensionnel, considère des molécules polaires équivalentes ayant la propriété de se réorienter chacune avec un temps de relaxation unique. Dans le réseau existent des "défauts" ponctuels obéissant à une équation de diffusion. En outre, l'auteur suppose que dès qu'une molécule est atteinte par un défaut, elle relaxe instantanément. La fonction de relaxation moléculaire est alors donnée par la relation :

$$\phi(t) = \exp. (-\alpha_0 t) \left[1 - \psi(t) \right]$$

dans laquelle α_0 représente la fréquence de relaxation : $\alpha_0 = \frac{1}{\tau_0}$ d'un dipôle dans une région sans défaut.

$\psi(t)$ représente la probabilité pour qu'un défaut atteigne une molécule à l'instant t : si $\psi(t) = 1$, $\phi(t) = 0$, c'est-à-dire, si le défaut atteint la molécule, la relaxation se fait instantanément. Si $\psi(t) = 0$, alors $\phi(t) = \exp.(-\alpha_0 t)$; il y correspond un temps unique de relaxation.

Un modèle légèrement différent a été utilisé par HUNT et POWLES (97).

Quel que soit le modèle envisagé pour rendre compte de la distribution observée, la seule conclusion que nous pouvons tirer de nos résultats est l'identité de comportement des thiols et des autres liquides surfondus. En particulier, la forme asymétrique de la distribution n'est pas liée directement à l'existence de liaisons intermoléculaires. Il ne nous est pas possible actuellement de préciser la contribution de réorientations du type BJERRUM (103) à la relaxation structurale des agrégats moléculaires. Cependant, β étant faible, la distribution doit comprendre une part importante de temps de relaxation faibles par rapport au temps de relaxation maximum τ_0 . Or les temps τ , résultant de la réorientation des molécules par suite de rupture et de création de liaisons hydrogène, sont faibles, car ils ne font pas intervenir la molécule entière.

3.2.4. - Variation du temps de relaxation avec la température.

L'absorption dipolaire en phase surfondue de l'éthane-thiol est caractérisée par une énergie d'activation apparente $U = 0,53$ eV.

Figure 8

Pour le butane thiol, cette énergie est de 0,71 eV. Ces deux valeurs ont été obtenues en traçant les courbes reliant le logarithme de la fréquence de mesure à l'inverse de la température du maximum de $\epsilon''(T)$: dans l'intervalle de température et de fréquence étudié, la relation $\log \nu = f(1/T_m)$ est linéaire

Figure 8

Les énergies ainsi mesurées sont intermédiaires entre celles des composés non associés tels que le malonate d'éthyle : 1,2 eV (103) , le bromo-1-méthyl 2 propane : 1 eV (154) et celles des liquides autoassociés, tels que les alcools : éthanol 0,25 eV, butanol 0,33 eV (112) . Pour l'eau "liquide", U est sensiblement de 0,20 eV.

Il est difficile d'attribuer une signification physique à la valeur de l'énergie apparente mesurée dans un intervalle restreint de température, surtout pour les liquides. En effet, lorsque les mesures sont effectuées dans un large domaine de température, deux cas peuvent se présenter :

- la loi exponentielle reste valable avec $U = \text{constante}$: on peut alors attribuer à U une signification physique. Cette variation linéaire de $\log v = f(1/T_m)$ a été observée par KAMIYOSHI (112) pour le cyclohexanol par exemple. Pour les alcools aliphatiques, cet auteur attribue l'énergie d'activation U à l'énergie nécessaire à la réorientation du groupement OH.

- La loi exponentielle n'est pas valable avec $U = \text{constante}$ (22) : l'expérience montre que U augmente rapidement quand T décroît, en particulier en approchant du point de transition vitreuse (154, 210). Lors de mesures en basse fréquence, les énergies calculées sont souvent de l'ordre de 1 eV (soit 23 Kcal. mole⁻¹) donc très élevées.

De nombreuses tentatives ont été faites en vue de "trouver" une loi $\log v (1/T)$ linéaire de manière à obtenir une énergie U constante. Plusieurs relations empiriques ont été ainsi proposées :

3.2.4.1. - Relation de Davidson et Cole (1950)(47)

$$\tau = A \exp. \left[\frac{B}{T - T_\infty} \right] = A \exp. \left[\frac{U'}{k(T - T_\infty)} \right]$$

T_∞ est un paramètre déterminé par approches successives pour rendre linéaire la courbe $\log v = \log (1/2\pi\tau) = f[1/(T - T_\infty)]$. Dans certains cas, on a pu assimiler T_∞ à la température de transition vitreuse T_g . Ceci a été effectué en particulier par G. MARTIN, pour les halogénures d'alcoyle (154). U' ainsi obtenu serait de l'ordre de grandeur des barrières de rotation dans ces composés.

3.2.4.2. - Relation de Williams, Landel et Ferry (1955)(227).

Cette relation se présente sous la forme :

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_S)}{C_2 + T - T_S} = \log \left[\frac{\tau(T)}{\tau(T_S)} \right] \quad a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_S)}$$

$\tau(T)$ et $\tau(T_S)$ représentent les temps de relaxation aux températures T et T_S respectivement, C_1 et C_2 sont deux constantes. Cette expression a été justifiée théoriquement en 1965 par ADAM et GIBBS (4) : théorie de cinétique moléculaire basée sur la variation de dimension des régions "coopératives" en fonction de la température.

3.2.4.3. - Relation de Macedo et Litovitz (1965) (148)

Une tentative d'explication intéressante a été proposée par MACEDO et LITOVITZ (148). Leur théorie fait directement appel aux propriétés des liquides considérés comme des solides désordonnés (190) ; elle est basée sur l'analogie étroite entre les phénomènes de relaxation étudiés par mesures diélectriques ou par mesures de viscosité. Le temps de relaxation peut s'exprimer par :

$$\tau = A \exp. \left[\frac{U_v^*}{kT} + \frac{v^*}{v_f} \right] \quad (121)$$

A = constante de proportionnalité sensiblement indépendante de T

U_v^* = énergie d'activation à volume constant

v^* = volume libre critique nécessaire à la réorientation

v_f = volume libre moyen dans l'échantillon.

Ce dernier dépend de la température : $v_f = v_0 (T - T_\infty)$.

T_∞ apparaît donc comme la température au-dessous de laquelle la relaxation devient impossible ; on peut ainsi envisager d'assimiler T_∞ à T_g , température de transition vitreuse.

Dans la relation :

$$\tau = A \exp. \left[\frac{U_v^*}{kT} + \frac{v^*}{v_0 (T - T_\infty)} \right]$$

une différence de comportement apparaît selon que $T \gg T_\infty$ ou $T \neq T_\infty$:

- Si $T \gg T_\infty$: l'expérience montre que $\frac{v^*}{v_0} \ll \frac{U_v^*}{k}$, d'où la possibilité de déterminer U_v^* , énergie nécessaire à la réorientation de la molécule.

- Si $T \neq T_\infty$: la pente de la courbe $\log \tau = f \left[1/(T - T_\infty) \right]$ est alors liée au volume libre critique du liquide. La notion d'énergie d'activation perd son sens.

Pratiquement, si on ne connaît pas T_∞ et si l'intervalle de température est limité, il est difficile de déterminer si l'on se trouve dans le premier ou dans le second cas, car la courbe $\log v (1/T)$ est sensiblement linéaire.

Les températures de transition vitreuse des thiols n'étant pas connues, nous avons comparé nos résultats à ceux des alcools correspondants.

Nous avons rassemblé dans le :

Tableau XIII

les valeurs de transition vitreuse T_g ; les "énergies d'activation" U_v^* et U ; les températures T_m de $\epsilon''_{\max}$ à la fréquence de 100 kHz, relatives à l'éthanol et au butanol. La valeur de U calculée par KAMIYOSHI (112) pour l'éthanol est très supérieure à U_v^* . T_∞ étant peu différente de T_g , on peut admettre que l'on se trouve dans le second cas. Il en est de même pour le butanol.

TABLEAU XIII

	T_g	U_v^*	U	$T_m(100\text{kHz})$	T_∞ calculée	$\frac{v^*}{v_0}$
C_2H_5OH	100°K (61)	0,094 eV (23)	0,25 eV (112)	119°K (112)	50°K	380
n- C_3H_7OH						477 (46)
n- C_4H_9OH	118°K (61)		0,33 (112)	166°K (112)	60°K	650
C_2H_5SH			0,53 eV	98°K	70°K	160
n- C_4H_9SH			0,71 eV	121°K	90°K	170

Cependant, la variation de $\log v$ en fonction de $1/(T - T_\infty)$ (en supposant $T_\infty = T_g$) n'est pas linéaire. Pour qu'il en soit ainsi, nous avons dû choisir $T_\infty \neq 50^\circ\text{K}$ pour l'éthanol et $T_\infty \neq 60^\circ\text{K}$ pour le butanol. On obtient ainsi $\frac{v^*}{v_0} = 380$ pour l'éthanol, et 650 pour le butanol. Ces résultats (tableau XIII)⁰ sont en bon accord avec la valeur obtenue par DAVIDSON pour le n-propanol (46) ; ils tendent à montrer que dans une série donnée, le rapport $\frac{v^*}{v_0}$ varie comme l'allongement de la chaîne et en sens inverse du degré d'autoassociation.

Dans le cas des thiols, un calcul analogue nous a conduit à choisir $T_{\infty} = 70^{\circ}\text{K}$ pour l'éthane thiol et 90°K pour le butane thiol ; on en déduit $\frac{v_{\infty}^*}{v_0} = 160$ pour le premier et 170 pour le second (tableau XIII).

Bien que la variation relative dans la série thiol soit moins importante que dans la série alcool, il faut remarquer que le sens de cette variation -en fonction de l'allongement de la chaîne et du degré d'association- est identique dans les deux cas. Le rapport $\frac{v^*}{v_0}$ est nettement plus élevé dans les alcools que dans les thiols. Comme v_0 est le volume libre critique nécessaire à la réorientation diélectrique, ces résultats tendent à montrer que le nombre de molécules participant à la relaxation est plus grand dans ROH que dans RSH, ce qui paraît vraisemblable. En effet, il semble raisonnable d'admettre à ces températures, l'existence de multimères de type $(RSH)_n$ (où $n = 0$ ou 1) ; mais comme le montrent les mesures R.M.N. (Chapitre III) et infrarouge (chapitre I) n est beaucoup plus faible dans les thiols.

4. - CONCLUSION

Les mesures diélectriques, limitées aux domaines de fréquences 10^2 - 10^6 Hz et de températures 80 - 300°K , nous ont apporté des renseignements d'une part sur les changements de phase, d'autre part sur les mouvements moléculaires dans les thiols aliphatiques.

La variation de ϵ' en fonction de la température nous a permis de :

- mettre en évidence divers types de transition : solide-solide (propanes thiols), "verre"-solide (éthane et butane thiols), solide-liquide (pour tous les thiols) ;
- déterminer les domaines d'existence et de stabilité de chacune de ces phases ;
- obtenir des indications sur le degré d'ordre relatif de chacune d'elles.

Les variations de ϵ'' en fonction de la température ont montré l'existence de l'absorption diélectrique dans les thiols surfondus, ainsi que dans la phase rotationnelle des propanes thiols. Dans le premier cas, il y a identité de comportement des thiols et des autres liquides surfondus (qu'ils soient ou non associés par liaison hydrogène) ; le processus de relaxation est surtout d'ordre coopératif.

En assimilant la température de transition vitreuse T_g à la température T_∞ pour laquelle le temps de relaxation est infini, nous proposons $T_g \approx 70^\circ\text{K}$ pour l'éthane thiol et $T_g \approx 90^\circ\text{K}$ pour le butane thiol.

D'autre part, l'ordre de grandeur des "volumes libres critiques" que nous avons déduit de nos mesures (dans l'hypothèse de MACEDO-LITOVITZ) est très inférieur pour les thiols à celui des alcools homologues (160-380 pour $R=\text{C}_2\text{H}_5$, 170-650 pour $R = \text{C}_4\text{H}_9$). Le phénomène étant coopératif, ceci semble indiquer que, qualitativement, le nombre de molécules participant à la relaxation est plus faible pour les thiols que pour les alcools.

Enfin, le fait que la distribution très importante des temps de relaxation τ comprenne une fraction importante de temps de relaxation faibles par rapport au temps de relaxation maximum τ_0 n'exclut pas la possibilité de réorientation par suite de rupture ou de création de liaisons hydrogène.

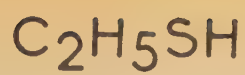


Fig.1

Refroidissement

Réchauffement

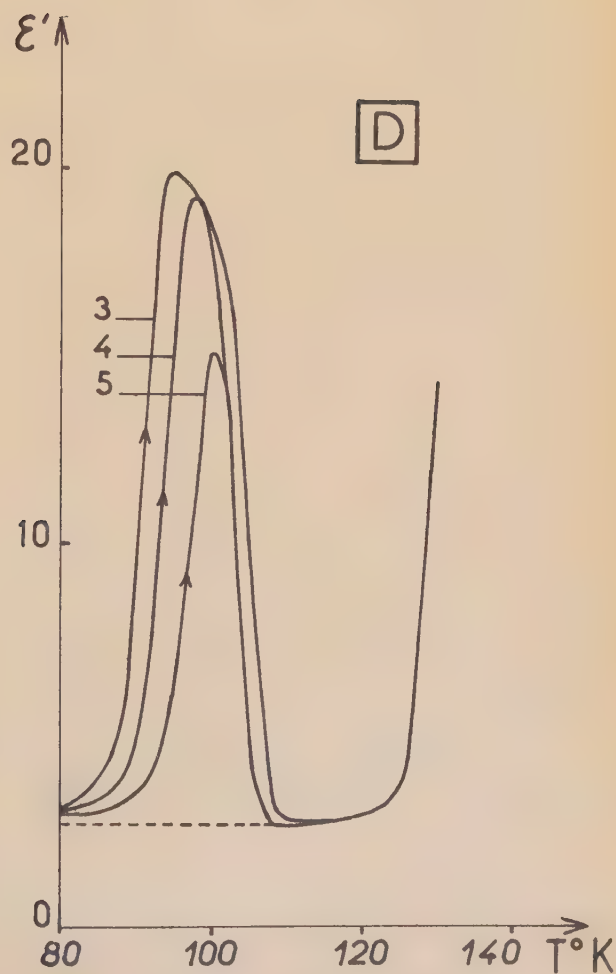
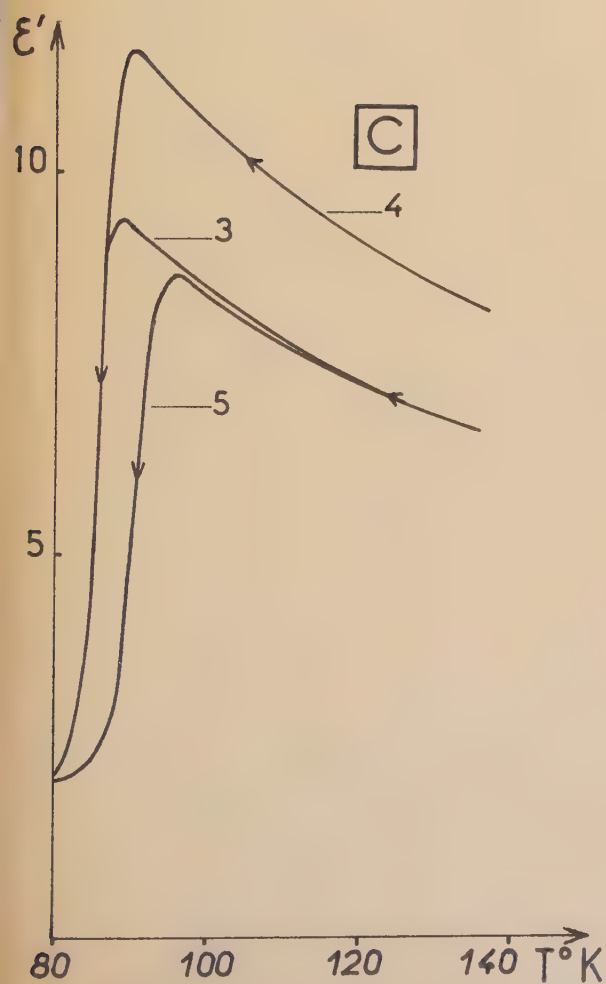
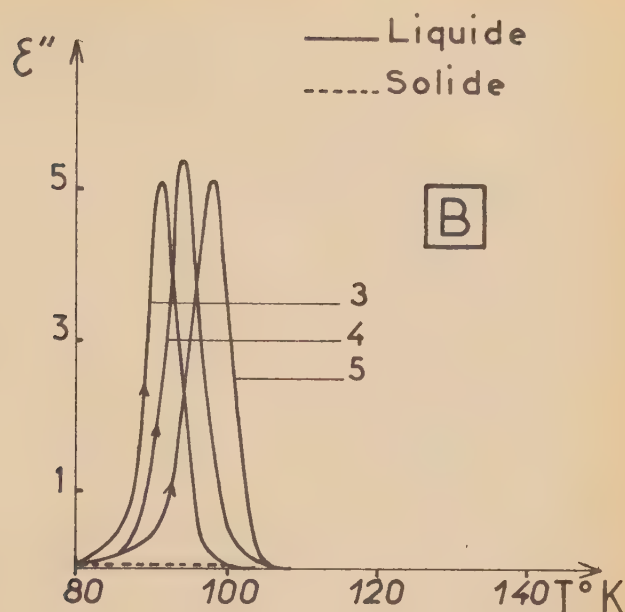
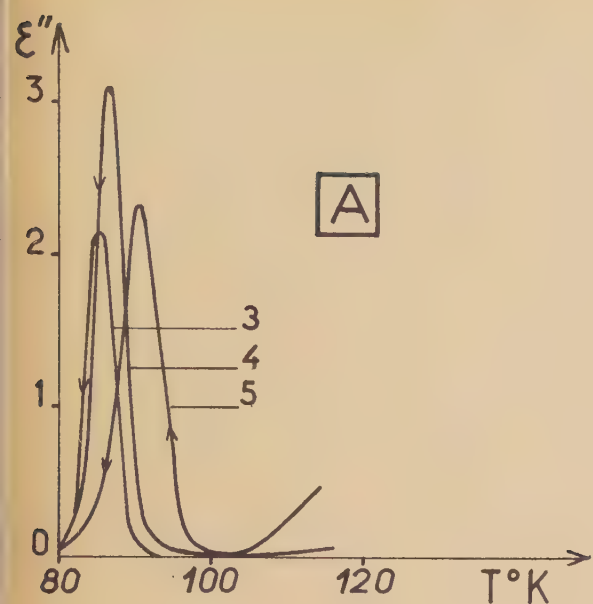


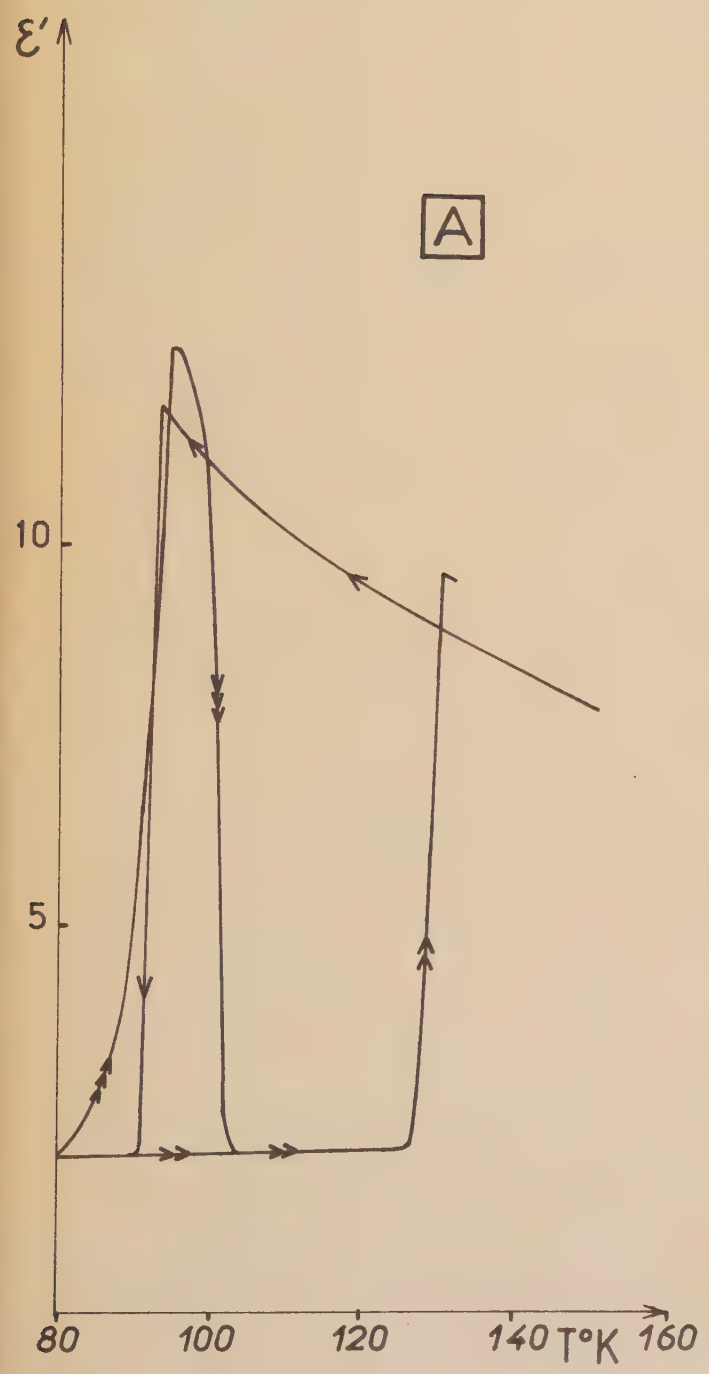
Fig.2



$\nu = 10 \text{ KHz}$

$\epsilon' = f(T^{\circ}\text{K})$

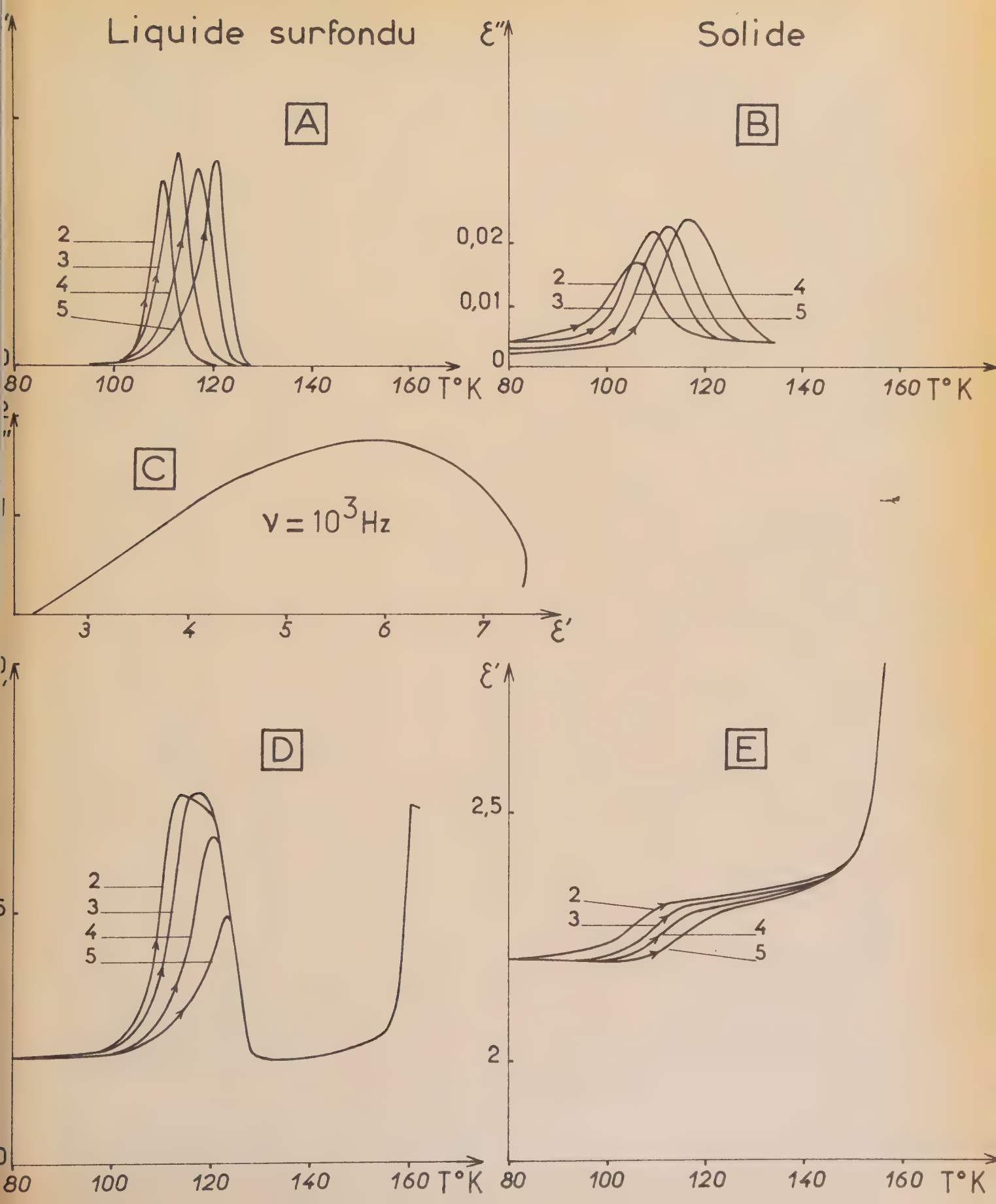
$\epsilon'' = f(T^{\circ}\text{K})$





Liquide surfondu

Solide



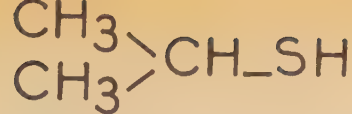
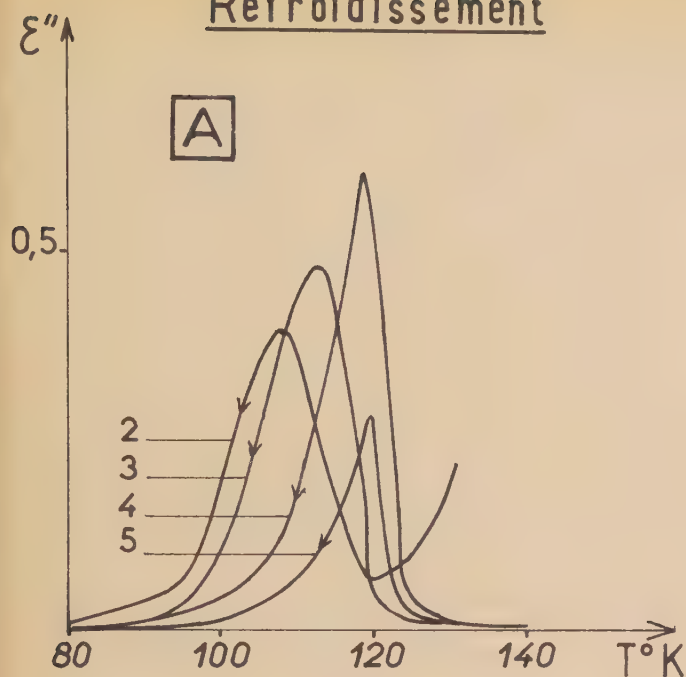
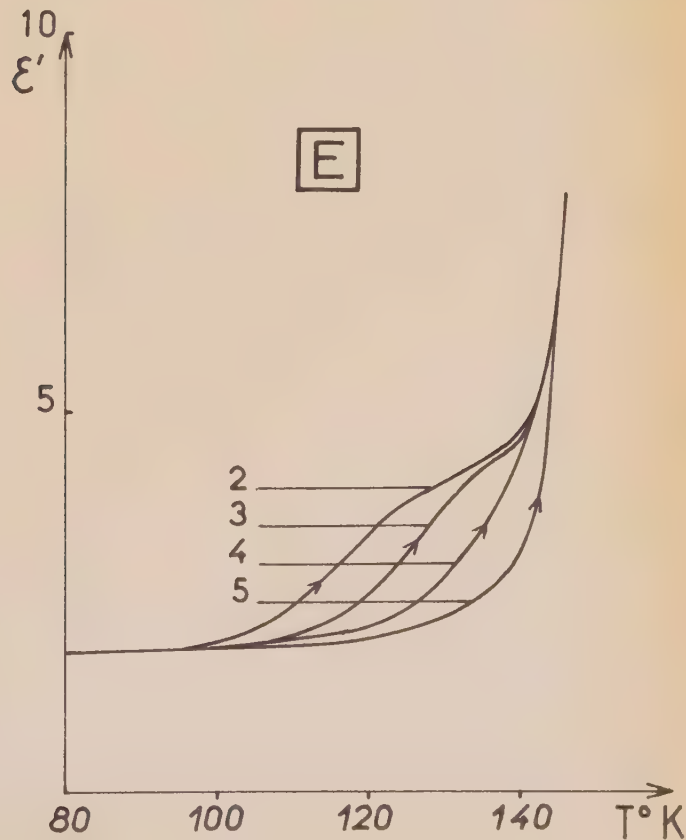
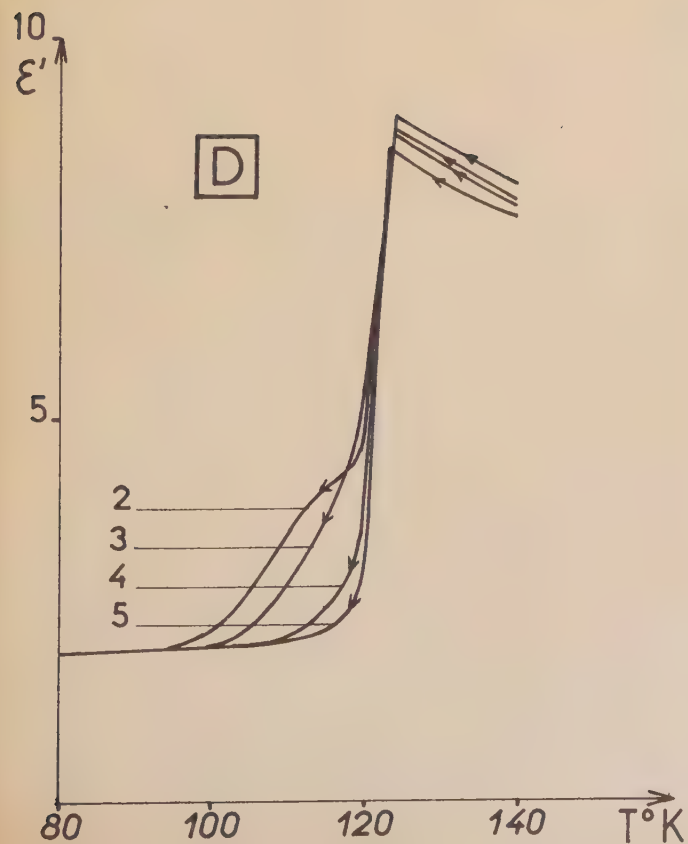
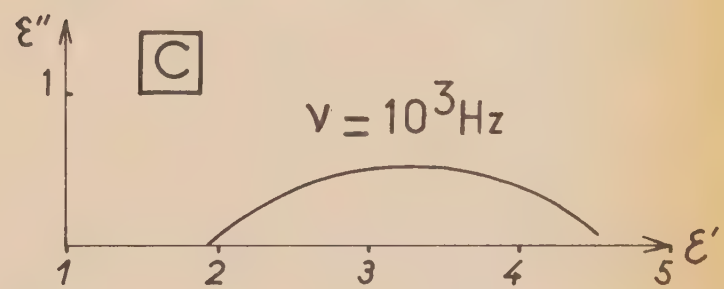
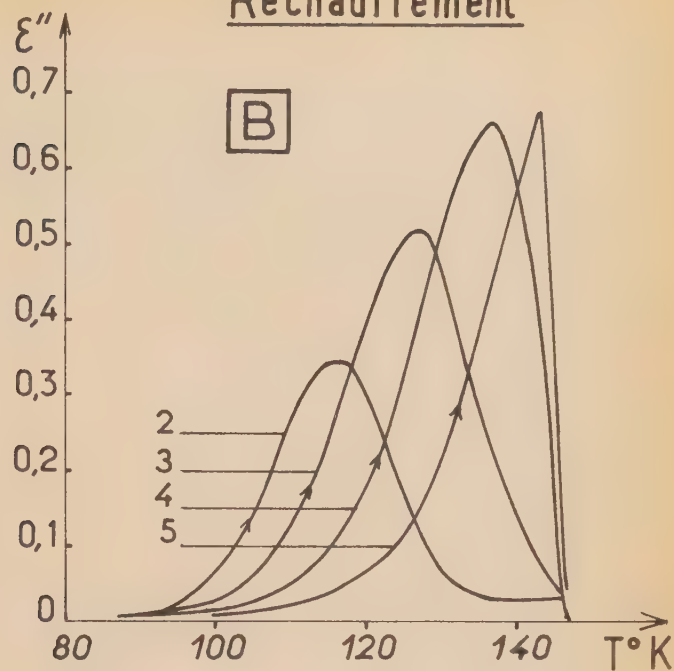


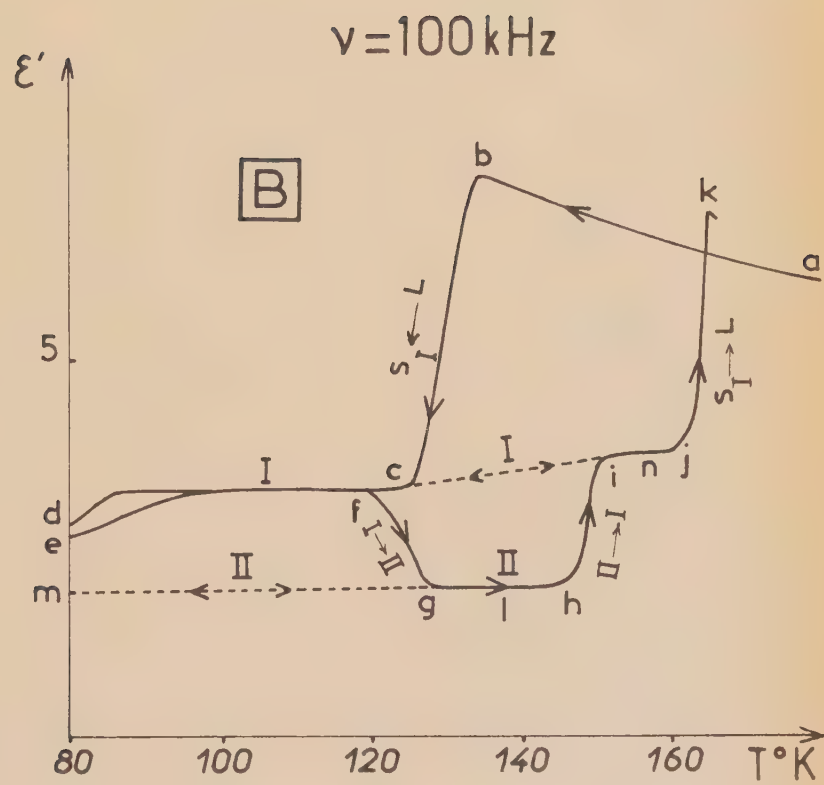
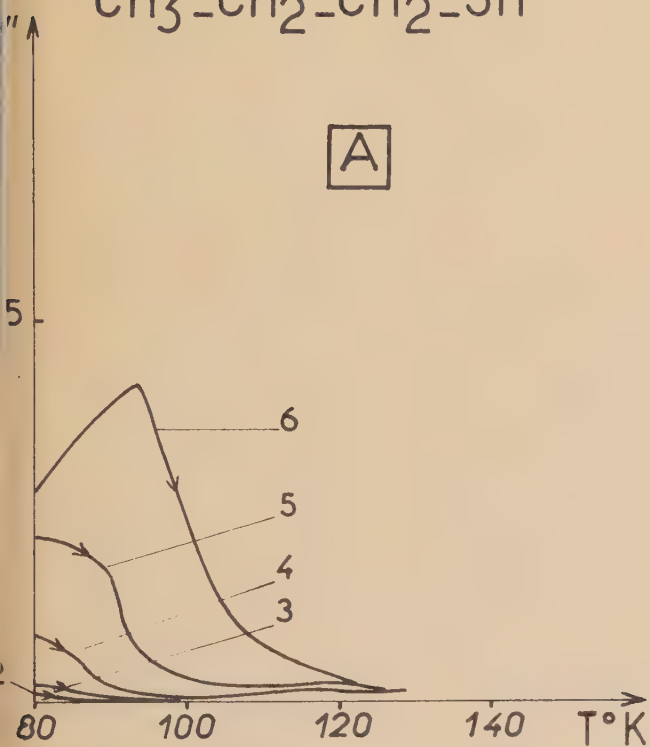
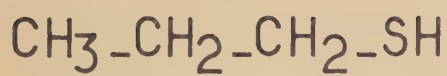
Fig.4

Refroidissement



Réchauffement





$$C_{p, \text{Cal. deg}^{-1}} = f(T^{\circ}K)$$

Fig.6

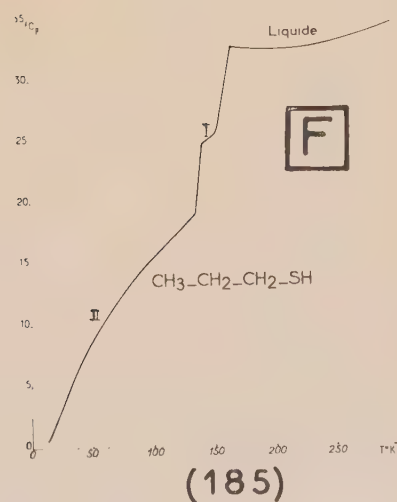
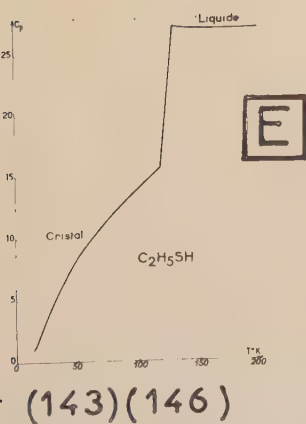
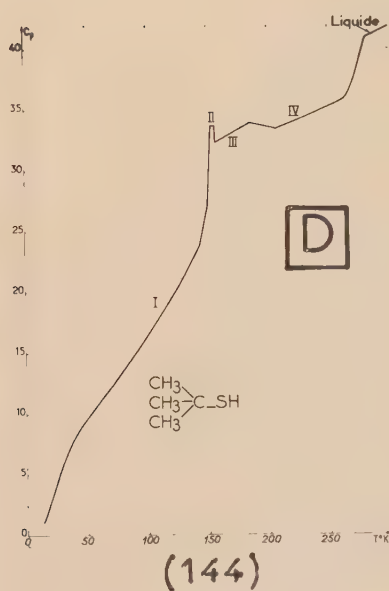
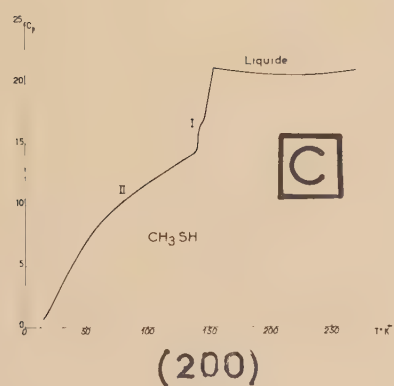
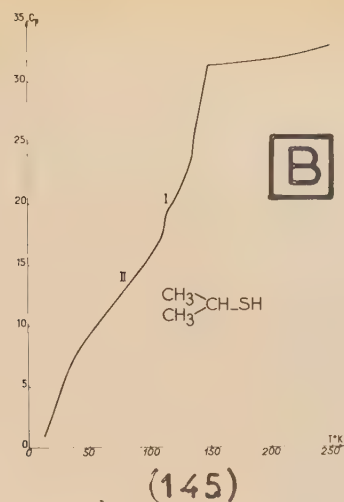
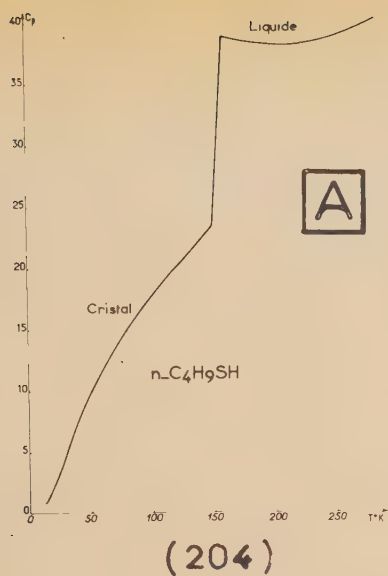


Fig.7

$$\Delta T^{\circ} = f(T^{\circ}K)$$

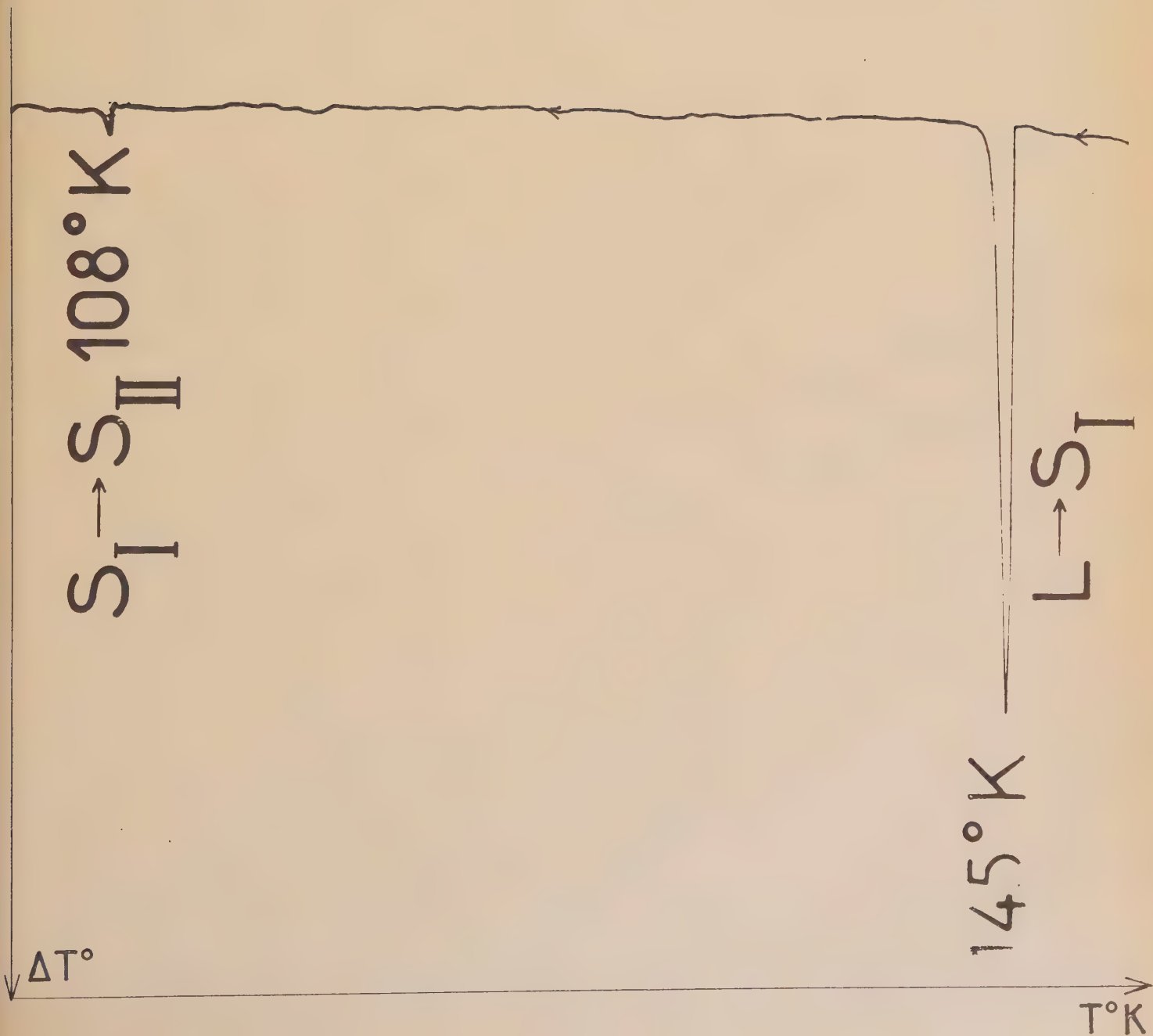
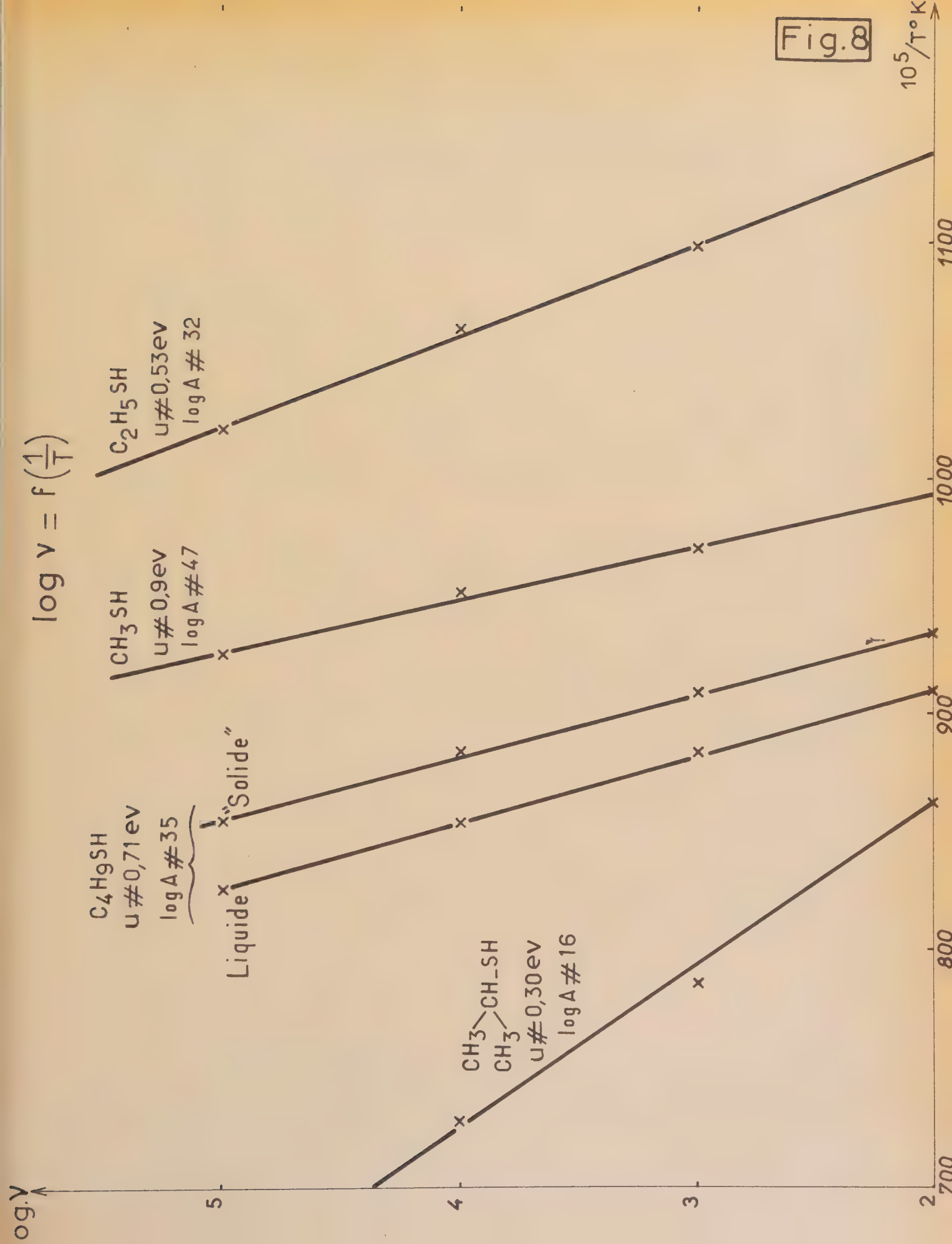


Fig. 8



C H A P I T R E III.

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES THIOLS

1. - PROBLEMES ABORDES

Après avoir rappelé les diverses techniques utilisées pour examiner les liaisons hydrogène S-H.... X dans les thiols et étudié leurs propriétés diélectriques, nous nous proposons d'examiner dans leur ensemble les renseignements apportés par la Résonance Magnétique Nucléaire du proton de SH.

Les paramètres utilisés sont le déplacement chimique δ , le couplage spin-spin J, la largeur de la raie à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$.

Nous nous attacherons d'abord aux propriétés de la molécule à l'état gaz. Puis nous envisagerons l'autoassociation des thiols aliphatiques en suivant le déplacement chimique en fonction de la température et de la dilution dans plusieurs solvants "désassociants". Nous examinerons ensuite les liaisons RSH.... B entre le proton de SH et divers solvants basiques, de manière à confronter les acidités relatives de SH à la basicité de B. Une étude de RSH considéré comme "base" avec des solvants protonés comme CHCl_3 permettra de situer les thiols dans l'échelle établie par la "méthode du chloroforme".

Enfin, nous montrerons que, dans les mélanges thiols-amines primaires ou secondaires, des phénomènes d'échanges peuvent se manifester entre les groupes SH et NH.

Ces résultats seront ensuite discutés en relation avec d'autres données et nous tenterons de déterminer les paramètres caractéristiques des équilibres étudiés.

2. - TECHNIQUES UTILISEES2.1. - PRODUITS EXAMINES

Les thiols étudiés étaient d'origine commerciale (Fluka, Eastman, Merck, qualité "très pur") ; le contrôle de ces produits par chromatographie a été effectué par M. BULLOT au laboratoire de Chimie Physique d'Orsay. De plus,

nous avons, par l'examen de la bande ν_{OH} en infrarouge, éliminé l'hypothèse de la présence d'impuretés de type OH. Nous avons généralement conservé ces thiols à la température de $-20^{\circ}C$, pour éviter la contamination de l'atmosphère.

Les solvants utilisés ont été distillés puis contrôlés par chromatographie en phase gazeuse avant d'être mis en ampoules scellées.

2.2. - PREPARATION DES ECHANTILLONS

2.2.1. - Solutions

Les mélanges ont été faits en boîte à gants sous atmosphère d'azote sec, les quantités de soluté et de solvant mesurées en volume, et les fractions molaires calculées par la relation classique :

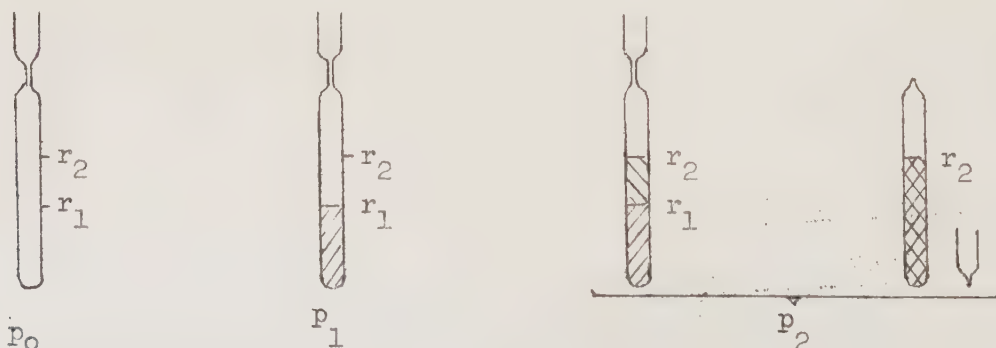
$$c = \frac{d_1 \cdot V_1 / M_1}{d_1 \cdot V_1 / M_1 + d_2 \cdot V_2 / M_2}$$

d_1, V_1, M_1	masse spécifique, volume et masse molaire
d_2, V_2, M_2	respectifs des soluté et solvant.

Les thiols, pour la plupart liquides à la température ordinaire, se dissolvent dans les solvants neutres, basiques ou acides utilisés, à l'exception de l'eau. Dans le cas du méthane-thiol, volatil à la température ambiante ($E_b \neq 6^{\circ}$), nous avons modifié comme suit (en collaboration avec W.S.KINASTOWSKI) la technique de préparation des échantillons.

On pratique un étranglement dans la partie supérieure du tube Varian standard, et on repère les hauteurs approximatives de soluté et de solvant r_2 et r_1 . Le tube est alors pesé avec précision : p_0 .

Une nouvelle pesée intervient après introduction du solvant jusqu'au repère r_1 : p_1 .



L'ensemble est refroidi dans la carboglace. On ajoute alors, à l'aide d'une microsiringue, le méthane thiol et le tétraméthylsilane ($< 1\%$) refroidis à la même température, jusqu'au repère r_2 , puis on scelle le tube avec un

microbec. (Ces opérations doivent être effectuées rapidement et avec précaution, car le méthane thiol, lors du transvasement, se réchauffe vite et risque de provoquer une projection du mélange ; d'autre part, la nécessité de réchauffer la partie supérieure du tube et d'y amener une flamme pour le sceller peut conduire à l'inflammation très facile du méthane thiol ou du mélange, surtout aux fortes concentrations en thiol). On recueille ensuite la partie détachée que l'on pèse avec le tube scellé : p_2 , en vue d'une détermination précise de la quantité de thiol introduite. La fraction molaire est alors donnée par :

$$c = \frac{(p_2 - p_1)/M_1}{(p_2 - p_1)/M_1 + (p_1 - p_0)/M_2}$$

On laisse les échantillons ainsi préparés se réchauffer lentement, avant de les agiter pour obtenir un mélange homogène.

Cette préparation, étant effectuée directement dans le tube Varian, présente l'avantage de diminuer le nombre de manipulations du thiol. En outre, elle permet de travailler sur des solutions liquides de méthane-thiol (de concentration connue avec précision) sans refroidir l'échantillon au niveau de la sonde.

D'autre part, les tubes, dont le prix est élevé, peuvent être utilisés à nouveau jusqu'aux limites imposées par la hauteur nécessaire dans la sonde.

2.2.2. - Gaz

Pour l'étude de la plupart des thiols purs à l'état de vapeur, une fraction de cm^3 était emprisonnée dans un tube Varian scellé, puis vaporisée par élévation de température.

Pour l'éthane thiol, nous avons utilisé une méthode mise au point au Laboratoire (109), basée sur la vaporisation de liquide dans le tube préalablement vidé (p de l'ordre du mm de mercure). Une technique de remplissage, avec contrôle de la pression, dans le cas de mélanges gazeux, a été mise au point par M.E. DAYAN (50), avec qui nous avons effectué ces mesures sur les thiols à l'état vapeur.

2.3. - APPAREILS UTILISES

2.3.1. - A température fixe

L'appareil utilisé est le Varian A 60, à fréquence fixe 60 MHz.

2.3.2. - A température variable

Nous disposons de l'ensemble à température variable Varian V 6040, adapté au A. 60. La température est repérée en utilisant les courbes d'étalonnage $\Delta\delta = f(T)$ de l'éthylène glycol ou du méthanol, selon le domaine examiné (20° , $+ 200^\circ$ C et $- 50^\circ$, $+ 40^\circ$ C respectivement).

Le spectre de l'échantillon est encadré par deux spectres du produit étalon utilisé, échantillon et étalon étant soumis aux conditions les plus voisines :

- même température choisie.
- même temps de "séjour" dans la sonde (15 à 20 mm, avant -10° C ; 25 à 30 mm pour les températures plus basses) avant enregistrement du spectre,
- même débit d'azote gazeux (0,11 l/s. aux températures supérieures à $- 10^\circ$ C et 0,14 l/s au-dessous).

Dans ces conditions, de nombreuses mesures nous ont permis de vérifier la bonne reproductibilité des résultats. Une très grande précision dans la valeur absolue de la température nous semble illusoire ; par contre, la comparaison de mesures effectuées à la même température est valable.

2.4. - MESURES

2.4.1. - Déplacement chimique δ

Le déplacement chimique est mesuré en parties par million (p.p.m.) par rapport au tétraméthylsilane (T.M.S.) pris comme repère interne :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_r}{\nu_0}$$

ν : fréquence de résonance du proton étudié,

ν_r : fréquence de résonance du proton de référence (T.M.S.),

ν_0 : fréquence fixe du champ radiofréquence = $60 \cdot 10^6$ Hz.

Dans le cas de solvants aromatiques, nous avons dû utiliser le T.M.S. en repère externe, avec les corrections de susceptibilités (184, 70) magnétiques correspondantes :

$$\delta_{\text{réel}} = \delta_{\text{ob}} - \frac{2\pi}{3} (\chi_v \text{ réf.} - \chi_v \text{ sub}) \quad (189)$$

Bien que certains auteurs (13) pensent que seule la méthode "de la référence externe" (c'est-à-dire : avec capillaire) donne des résultats

corrects, la méthode de substitution que nous avons utilisée nous semble suffisamment précise pour des mesures faites en valeur relative.

2.4.2. - Couplage spin-spin J

Il s'exprime en Hz et se mesure avec une précision variable selon les cas.

Tableau XIX

2.5. - ANALYSE DE SPECTRES (*)

Les raies relatives au proton de SH constituent généralement les parties A de spectres AB_3 (méthane thiol) ou AB_2 , et nous préciserons les modes d'analyse de ces systèmes.

Dans le cas de superposition des raies de (CH_3) , (CH_2) avec celles de SH (ce qui complique souvent l'analyse), on utilise le fait que δ_{SH} varie dans les solvants, alors que $\delta_{(CH)_n}$ reste pratiquement fixe.

Figure 28

D'autre part, le déplacement chimique δ_{SH} est nettement distinct de δ_{CH} pour les mélanges thiol + solvant très basique (diméthylformamide par exemple); cela permet des déterminations plus précises.

Figure α II

En outre, les phénomènes d'échange entre le proton de SH et le proton de NH par exemple peuvent être utilisés pour la mesure des couplages

$J_{H-C-C-S-}$ (cas de la solution éthane thiol + allyl amine)

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-C-S- \\ | \\ H \end{array}$$

Figure α III

Spectre AB_3 : C'est le cas du méthane thiol

Figure β

L'aspect du spectre varie considérablement par effet de solvant : le rapport $(\nu_A - \nu_B)/J_{AB}$ peut passer de 5 pour le produit pur à zéro pour $CH_3SH + (CH_3)_2SO$ (fraction molaire $\neq 0,22$) par exemple.

Figure γ

L'analyse théorique du système AB_3 conduit aux expressions explicites des fréquences et intensités de transitions données dans la littérature (2).

(*) Réalisée avec M. L. MARTIN.

La distance entre les composantes 3 - 5 et 8 - 13 donne directement J. Le centre de gravité $\frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B)$ se situe au milieu des raies 5-8 et 3-13 et l'écart $\nu_A - \nu_B$ peut être obtenu en faisant la somme des fréquences des raies 7 et 12 ou 9 et 11 mesurées par rapport à $\frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B)$.

Spectres AB_2 : C'est le cas des éthane et propane thiols par exemple

Figure 6

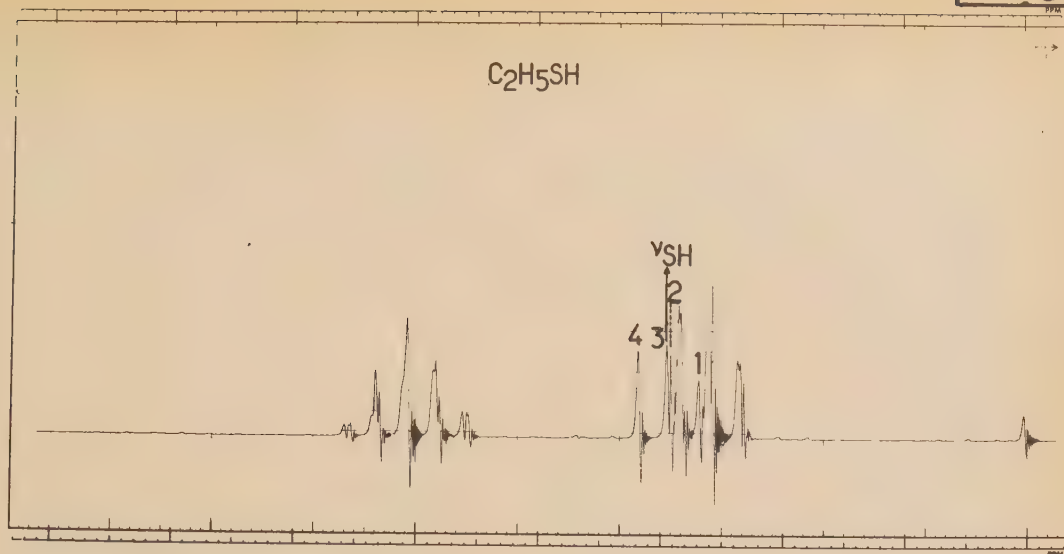
Dans ce cas, les protons en α de SH sont généralement couplés avec d'autres protons voisins : des paramètres approchés δ_{SH} et J_{CH_2-SH} ont été obtenus par une analyse au second ordre de la seule partie SH (partie A d'un spectre AB_2). Les valeurs ont ensuite été améliorées par itération. La position de la raie 3 (Fig. 6 II) donnant directement $\nu_A = \nu_{SH}$, on peut déterminer une valeur relativement précise de $\nu_A - \nu_B$ par étude au premier ordre du spectre de la partie méthylénique.

A partir des fréquences théoriques des spectres AB_2 , on détermine la relation :

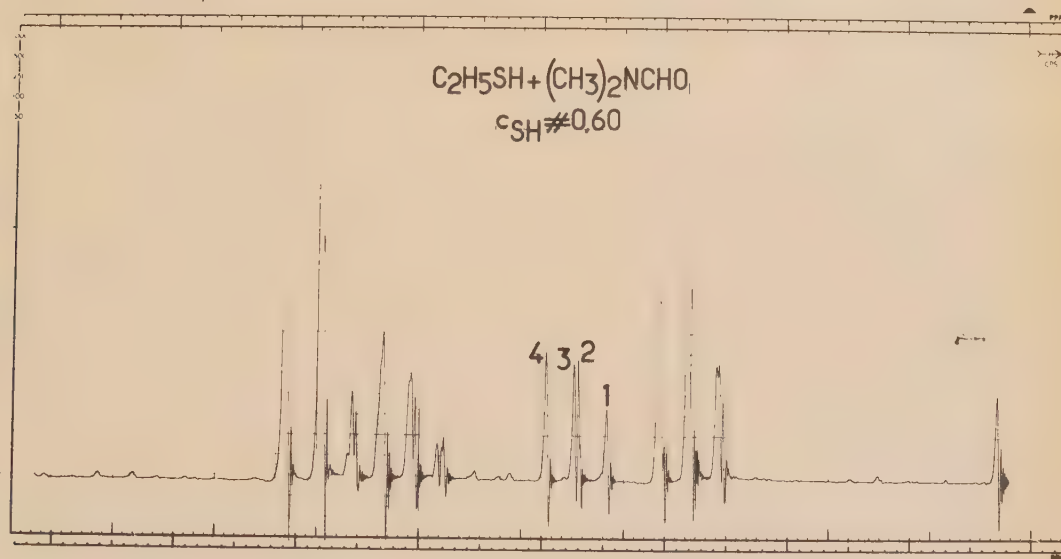
$$J = \frac{2}{3} \left[\text{distance entre 1 et 4} \right] - \frac{1}{2} \left[\left(\Delta\nu^2 + J_{ap} \Delta\nu + \frac{9}{4} J_{ap}^2 \right)^{1/2} - \left(\Delta\nu^2 - J_{ap} \Delta\nu + \frac{9}{4} J_{ap}^2 \right)^{1/2} \right]$$

Dans une première étape, on calcule l'expression A à l'aide d'une valeur approchée de J (par exemple la distance 4-3) et on modifie J approché jusqu'à égalité avec A calculé.

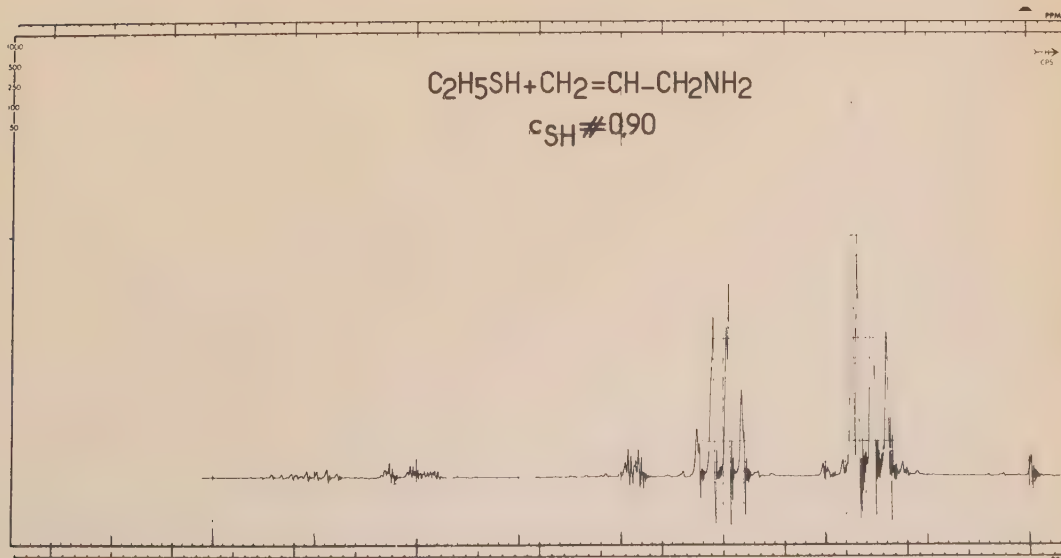
I



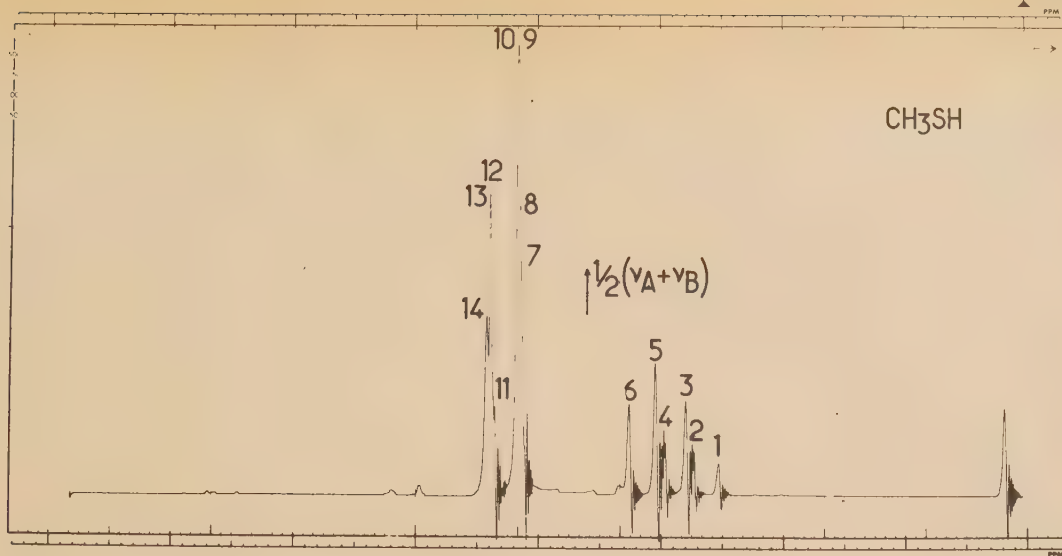
II



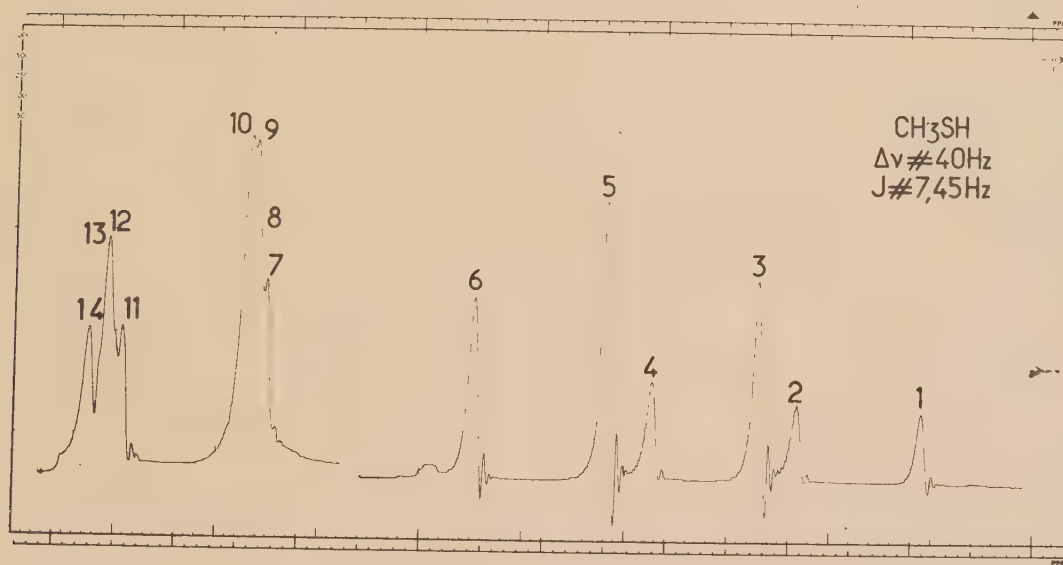
III



I



II



I



II

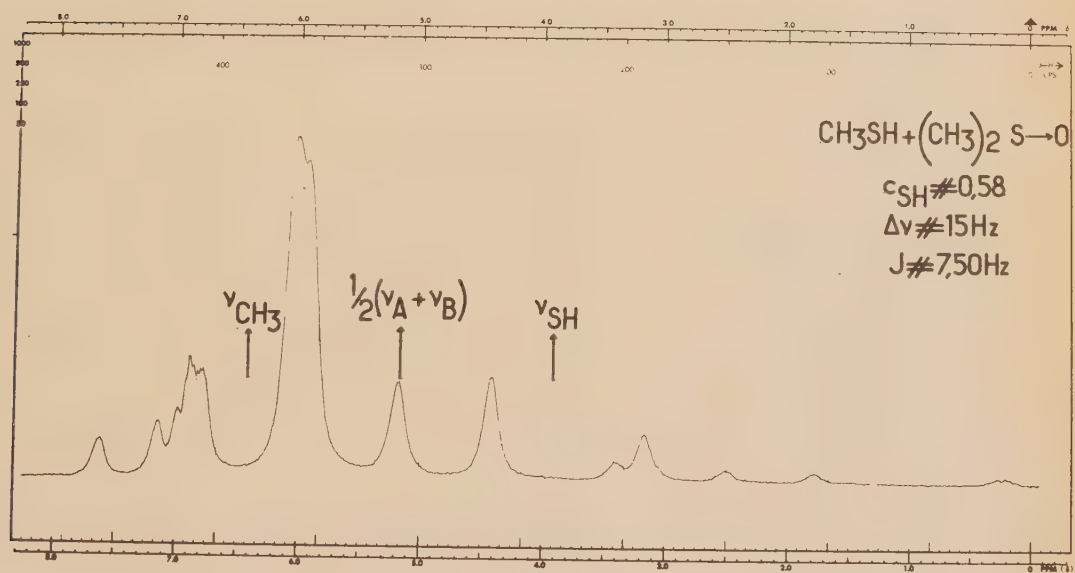
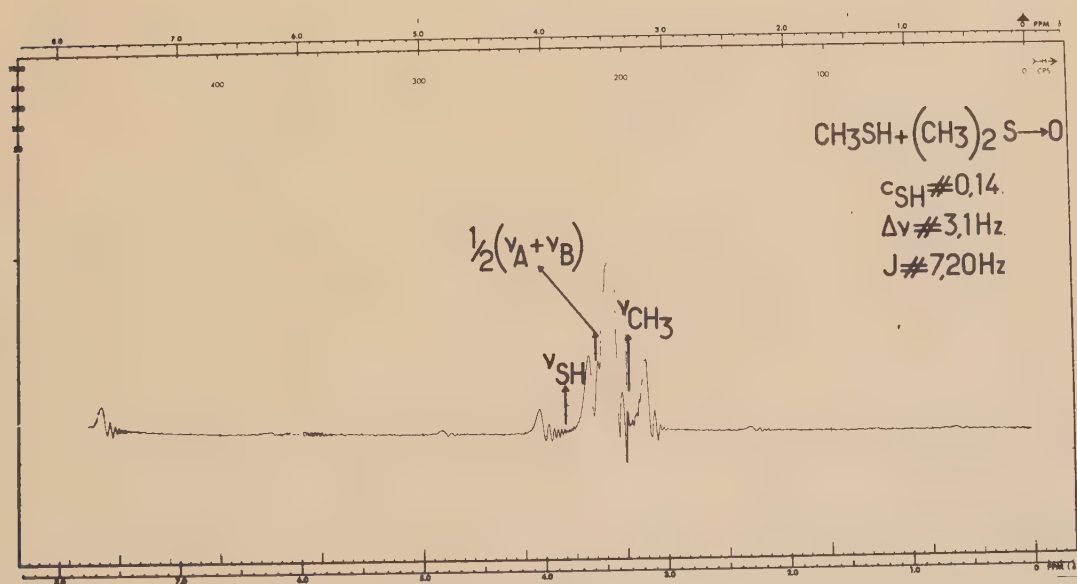
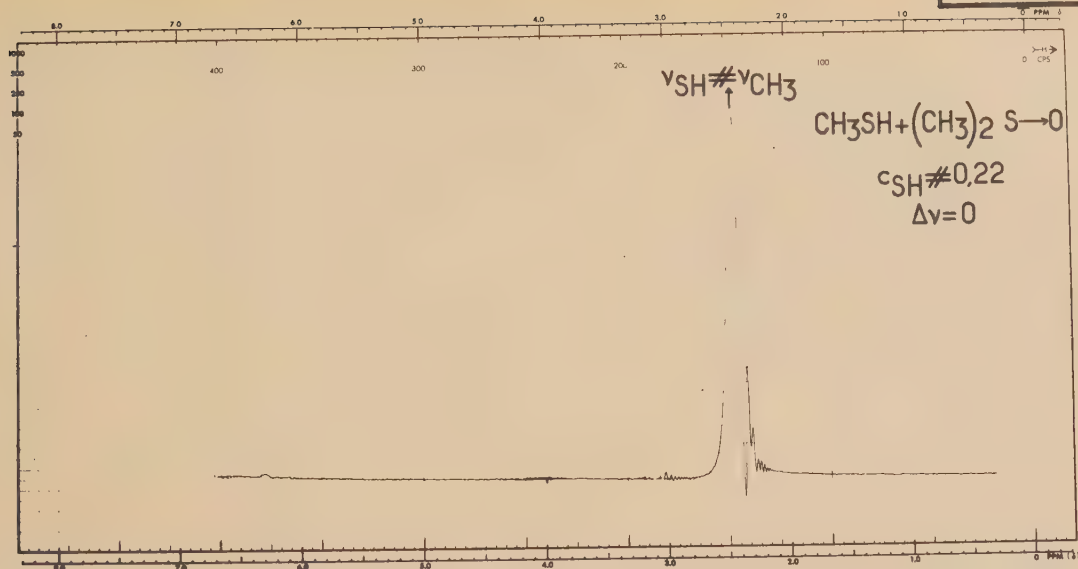
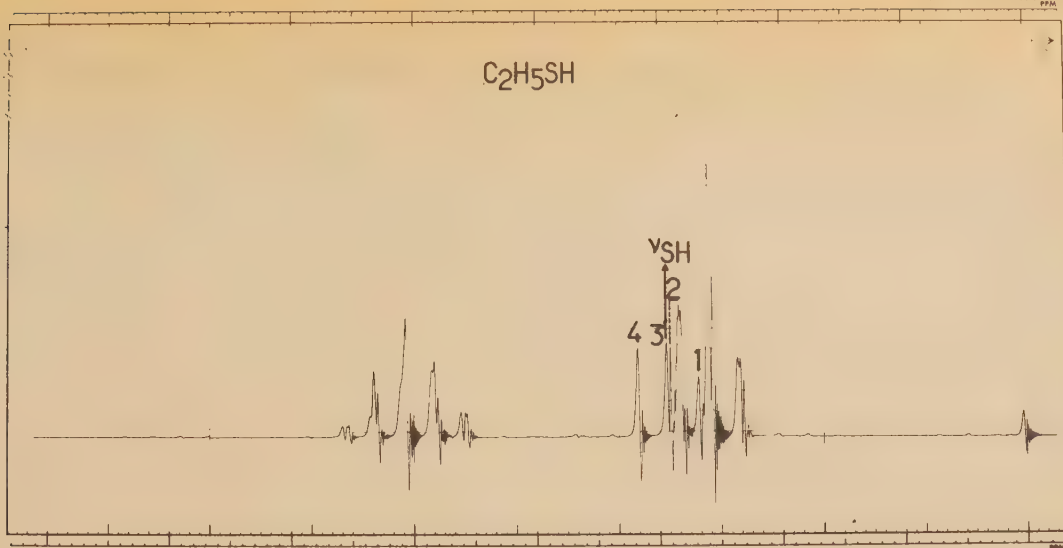


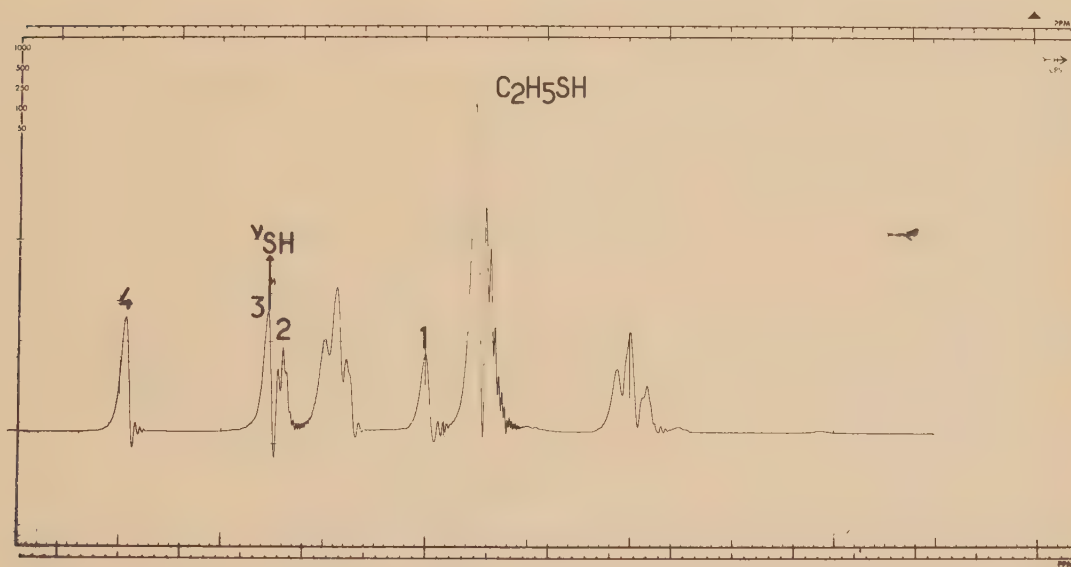
Fig. Y



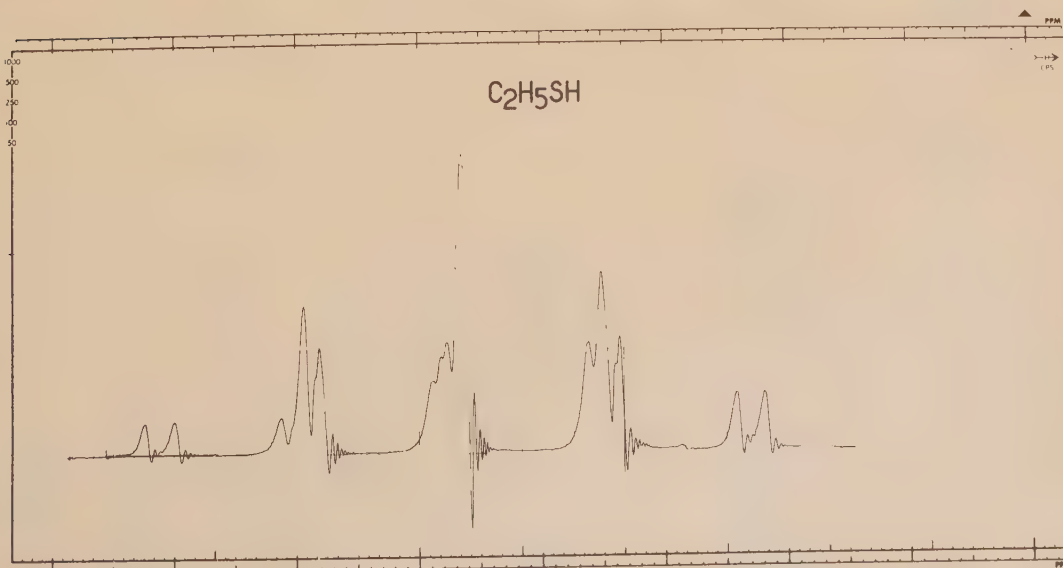
I



II



III



3. - ETUDE PAR R.M.N. DES PROPRIETES INTRAMOLECULAIRES DES THIOLS

3.1.- DEPLACEMENT CHIMIQUE : δ_{SH}

Les déplacements chimiques représentant le mieux la molécule isolée sont ceux obtenus en examinant les vapeurs (Méthode de DAYAN, JOUVE et WIDENLOCHER (109)). Cependant, la très faible quantité de produit mise en jeu oblige à travailler aux limites de sensibilité de l'appareil, et il est souvent difficile d'obtenir des spectres bien résolus. Le dépouillement est particulièrement complexe dans le cas où il y a chevauchement de raies (isopropane thiol où SH est partiellement masqué par CH₃) et devient rapidement inextricable dans le cas de spectres compliqués (butane thiol, pentane thiol, etc...). Ceci explique le nombre peu élevé de nos résultats relatifs aux vapeurs.

D'autre part, l'extrapolation des déplacements chimiques à dilution infinie dans des solvants "inertes" tels que le cyclohexane (ou, à défaut, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme) permet, dans de nombreux cas, de s'affranchir des ponts hydrogène intermoléculaires éventuels et d'atteindre la molécule quasi isolée. Nous verrons d'ailleurs (§ 4.1.2.) que la précision obtenue dans ces conditions est généralement suffisante.

3.1.1. - Résultats (197)

Nous avons rassemblé dans le tableau XIV les diverses valeurs que nous avons déterminées pour δ_{SH} de divers thiols à l'état vapeur.

3.1.1.1. - δ_{SH} vapeur

TABLEAU XIV				
δ_{SH} vapeur				
THIOL	PRESSION	t°C	δ_{SH} (p.p.m.)	
			mesuré	valeur moyenne
H ₂ S(215)				0,25
Méthane	≠ 2,7 atm.	35°	0,90 0,889 0,883 0,889	0,89 ± 0,02
Ethane	≠ 1 atm.	35°	1,09	1,09 ± 0,02
Isopropane	≠ 1 atm.	47°	1,341	1,33 ± 0,02
	≠ 1 atm.	47°	1,326	
	> 1 atm.	57°	1,335	
Tertiobutane	≠ 1 atm.	62°	1,541	1,55 ± 0,02
			1,550	
			1,548	
			1,545	
	> 1 atm.	68°	1,556	
		77°	1,556	

3.1.1.2. - δ_{∞} de thiols dilués dans des solvants "inertes"

Tableau XV

Nous avons suivi systématiquement la variation de δ_{SH} des premiers termes de la série aliphatique dilués dans le cyclohexane, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme -pour des fractions molaires comprises entre 0 et 1- Pour les autres termes, nous avons extrapolé à dilution infinie à partir de valeurs de fraction molaire c de l'ordre de 0,3-0,4 (approximation qui se justifie d'après l'allure des courbes $\delta = f(c)$ pour les autres thiols (§ 4.1.2.)).

Le tableau XV compare nos mesures relatives aux solutions dans CCl_4 à celles d'autres auteurs. Dans l'ensemble l'accord semble bon, compte tenu des extrapolations à dilution infinie à partir de concentrations différentes. Le désaccord avec les valeurs obtenues avant 1960 (65) est plus marqué en raison de l'utilisation d'un repère externe et de la moins bonne précision des appareils. D'autre part, une interprétation au premier ordre de spectres pour lesquels cette approximation n'est pas valable peut justifier les différences constatées pour le propane thiol, par exemple (37).

3.1.2. - Discussion des résultats

Nous avons comparé les déplacements chimiques des thiols RSH examinés, soit à l'état de vapeur, soit en solution infiniment diluée dans un solvant "inerte".

Tableau XV

Figure 17a

La diminution du déplacement chimique qu'on pourrait attendre de l'allongement de la chaîne en passant de l'éthane au décanethiol est très peu sensible.

Les modifications de δ_{SH} résultant de ramifications sont plus importantes :

Tableau XVII

Figure 10 a,b,c.

TABLEAU XV

 δ_{RSH} : δ_{gaz} et δ_{∞} de thiols dilués dans les "solvants inertes"

C	THIOL	Vapeur	δ_{∞} dans				δ liquide pur	
			C_6H_{12}	CCl_4		CHCl_3		
			+	+	+	++	+	+
1	$\text{CH}_3\text{-SH}$	0,39	0,92	0,98		1,21	1,38	
2	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$	1,09	1,11	1,16	1,04 (65, 150)	1,37	1,46	1,42 (65, 150)
3	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$	1,07	1,07	1,09	1,34 (37) 1,15 (150) 0,98 (151)	1,33	1,35	1,65 (37) 1,25 (151)
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-SH}$	1,33	1,34	1,35	1,33 (150)	1,58	1,59	1,58 (151)
4	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-SH}$			1,11	1,08 (150)		1,30	1,30 (151)
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-SH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$			1,27			1,30	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-CH}_2\text{-SH}$			1,03			1,25	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C-SH}$	1,55	1,57	1,61	1,62 (150) 1,61 (165)	1,78	1,79	1,80 (151)
5	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-SH}$			1,10	1,09 (150)		1,30	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-SH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$			1,07			1,23	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$			1,06			1,28	
	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\text{-SH}$			1,40			1,55	
6	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-SH}$			1,07	1,09 (150)		1,29	
7	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_6\text{-SH}$			1,10			1,24	
8	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-SH}$			1,10			1,26	
12	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-SH}$			1,12			1,19	

+ : Nos valeurs

++ : Littérature

() : Références

		0,3									
1 C	CH ₃ SH		1,38		0,98		0,92		0,89		
2 C	CH ₃ -CH ₂ -SH		1,46		1,16		1,11		1,09		
3 C	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -SH		1,35		1,09		1,07				
	CH ₃ >CH-SH		1,59	1,35	1,34	1,33					
4 C	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SH				1,30		1,11				
	CH ₃ -CH ₂ -CH-SH		1,30		1,27						
	CH ₃ >CH-CH ₂ -SH				1,25		1,03				
5 C	CH ₃ >CH-CH ₂ -SH										
	CH ₃ >C-SH		1,79	1,61	1,57						
	CH ₃ >CH-SH				1,55						
6 C	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -SH				1,30		1,10				
	CH ₃ >CH-CH-SH				1,23		1,07				
	CH ₃ >CH-CH ₂ -CH ₂ -SH				1,28		1,06				
7 C	CH ₃ -CH ₂ -C-SH		1,55		1,40						
	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -SH				1,29		1,07				
	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -SH				1,24		1,10				
8 C	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -SH				1,26		1,10				
12 C	CH ₃ -(CH ₂) ₁₁ -SH				1,19		1,12				

Tableau XVI

— Liquide pur
 ----- Infiniment dilué dans CCl₄
 -.-.-.-.- Infiniment dilué dans C₆H₁₂

TABLEAU XVII

 $\delta_{\text{RSH}} = f(\text{nombre de liaisons C-C en } \alpha, \beta, \gamma \text{ de SH})$

THIOL	α	β	γ	$\delta_{\text{liq. pur}}$	$\delta_{\infty} \text{ dans CCl}_4$
$\text{CH}_3\text{-SH}$	0	0	0	1,28	0,98
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$	1	0	0	1,46	1,16
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-SH}$	2	0	0	1,59	1,35
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C-SH}$	3	0	0	1,79	1,61
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$	1	1	0	1,35	1,09
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	1	0	1,30	1,27
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-SH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	3	1	0	1,55	1,40
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-CH}_2\text{-SH}$	1	2	0	1,25	1,03
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \begin{array}{c} \text{CH-CH-SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	2	0	1,23	1,07
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$	1	0	0	1,46	1,16
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$	1	1	0	1,35	1,09
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-CH}_2\text{-SH}$	1	2	0	1,25	1,03
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-SH}$	2	0	0	1,59	1,35
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	1	0	1,30	1,27
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \begin{array}{c} \text{CH-CH-SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	2	0	1,23	1,07
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C-SH}$	3	0	0	1,79	1,61
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-SH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	3	1	0	1,55	1,40
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$	1	1	0	1,35	1,09
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$	1	1	1	1,30	1,11
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$	1	1	2	1,28	1,06

δ_{SH} croît avec la ramification en α (fig. 10 a). Par contre, la ramification en β provoque une diminution du déplacement chimique (fig. 10 b). Dans ce dernier cas, il y a un accord satisfaisant entre, d'une part, la variation du déplacement chimique observé et, d'autre part, l'accroissement du pouvoir inducteur +I et de la constante d'écran ; cet effet est normalement attendu lors de ramifications (189). Toutefois, l'effet de la ramification varie en fonction du nombre de substitutions en α , comme le montre l'existence de plusieurs relations sensiblement linéaires entre δ_{SH} et le nombre de liaisons C-C en β .

Figure 10 b

Dans le cas de la ramification en α , alors que la théorie laisse prévoir un déplacement vers les champs forts lié à l'accroissement du pouvoir inducteur + I, (aldéhydes par exemple (156)), nous observons, pour les thiols, un déplacement vers les champs faibles quand le nombre de substituants croît. Cette anomalie est à rapprocher de celle discutée par différents auteurs (29,41) pour des composés méthylés et éthylés. CAVANAUGH et DAILEY (29) ont proposé d'introduire un incrément Δ_{C-C} proportionnel au nombre de liaisons C-C en α du groupement étudié ; cet incrément résulterait de l'anisotropie magnétique des liaisons C-C.

Nos résultats montrent que les pentes des courbes-assimilées à des droites- reliant le déplacement chimique δ_{SH} au nombre de liaisons C-C en α sont différentes selon le degré de ramification en β .

Figure 10 a

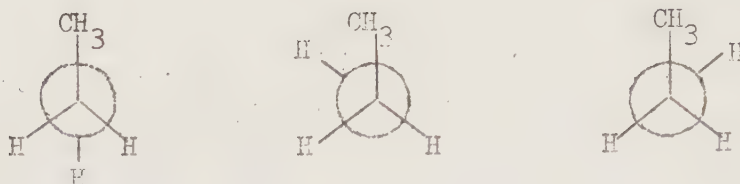
Les incréments Δ_{C-C} différeraient donc dans ces séries.

β	Δ_{C-C} (moyen) par liaison (p.p.m.)
0	0,21
1	0,15
2	0,04

Ces résultats impliqueraient donc des effets d'anisotropie différents selon la structure du groupement en β . Cependant, il est probable qu'une interprétation basée sur la seule anisotropie magnétique de C-C n'est pas applicable.

Nous verrons (§ 3.2.2.) que les équilibres conformationnels (exemple : C_2H_5SH)

Fig. a



sont probablement perturbés par la ramification, ce qui pourrait être la cause des anomalies observées.

Les remarques qui précèdent montrent que toute relation entre δ et des grandeurs telles que les moments dipolaires -dont le comportement est normal par rapport au pouvoir inducteur + I (230)- ou les charges sur S^- et H^+ qui en sont déduites (124, 110), présentera des anomalies.

TABLEAU XVIII

THIOL	δ_{vapeur}	MOMENTS DIPOLAIRES		CHARGES			
		$\mu_{\text{calculé}}$	$\mu_{\text{observé}}$	$S^{(-)}$		$H^{(+)}$	
				(124)	(110)	(124)	(110)
Méthane	0,89	1,34	1,26	- 1,249	- 1,300	+ 0,633	+ 0,427
Ethane	1,09	1,35	1,39	- 1,285	- 1,392	+ 0,630	+ 0,420
Isopropane	1,33	1,42	1,53	- 1,311	- 1,467	+ 0,627	+ 0,414
Tertiobutane	1,55	1,43	1,55	- 1,347		+ 0,647	

Le tableau XVIII montre que, dans la série méthane, éthane, isopropane et tertiobutane thiols, le déplacement chimique augmente avec le moment dipolaire et avec l'augmentation de la charge négative sur S et la diminution de la charge positive sur H.

Si des relations sensiblement linéaires peuvent être déduites de ces résultats

Figure 11

on constate que les pentes sont de sens opposé au sens attendu.

3.2. - COUPLAGE J SPIN-SPIN

Comme le déplacement chimique, le couplage J doit être déterminé pour la molécule isolée, afin d'éviter des perturbations éventuelles par effets de solvant. Le mieux serait donc de faire ces mesures sur le produit gazeux ou infiniment dilué dans un solvant inerte : mais l'imprécision est alors trop grande.

Comme d'autre part nous verrons dans plusieurs cas que J n'est pas

Figure 12

modifié par passage du produit infiniment dilué au produit pur, nous donnerons indifféremment les mesures faites dans ces deux conditions.

3.2.1. - Résultats

Tableau XIX

Les valeurs de J sont données en valeur absolue. Toutefois, le signe de $J_{\text{H-C-S-H}}$ a été déterminé dans le cas de l'éthane thiol (179) : $J_{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$ et $J_{\text{CH}_2\text{-SH}}$ sont de même signe ; $J_{\text{CH}_2\text{-SH}}$ est donc positif.

Dans le cas des couplages $J_{\text{H-C-S-H}}$, plusieurs valeurs ont été déterminées parallèlement à notre travail. Les écarts observés dans certains cas sont probablement dus à une analyse plus ou moins approchée des spectres. Pour notre part, nous avons utilisé la méthode itérative proposée au paragraphe 2.5. et la précision est d'environ $\pm 0,1$ Hz.

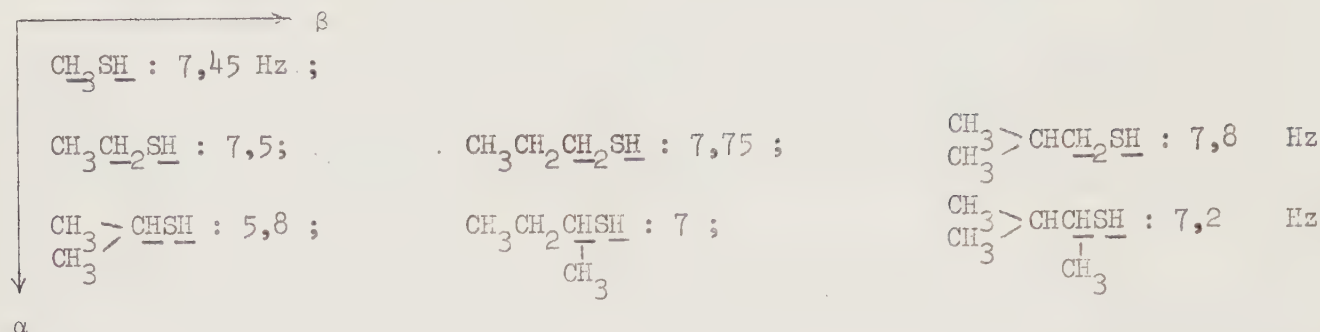
D'autre part, nous avons mis en évidence des couplages $J_{\text{H-C-C-S-H}}$ à travers 4 liaisons saturées dans les thiols biméthylés en α de S. Un tel couplage a été observé indépendamment (19) dans le cas du tertiobutane thiol.

3.2.2. - Discussion

Pour les thiols aliphatiques linéaires saturés, $J_{\text{H-C-S-H}}$ reste de l'ordre de 7 à 8 Hz et croît avec l'allongement de la chaîne de 7,4 à 8,1 Hz (tableau XIX). Cette variation est à rapprocher du pouvoir inducteur + I croissant dans la série, effet qui se traduit légèrement sur δ . Cependant, il faut noter ici encore que les effets électroniques sont difficilement séparables des effets de conformation.

Les constantes de couplage $J_{\text{H-S-C-H}}$ sont aussi très sensibles à

la ramification en α et en β :



Dans ce cas, il est probable que l'introduction d'une substitution en α modifie de façon importante l'équilibre conformationnel au niveau de la liaison C-S. (figure a).

Par analogie avec les couplages $J_{\text{H-C-C-H}}$ et probablement $J_{\text{H-O-C-H}}$ (14 a), on peut supposer que la grandeur de $J_{\text{H-S-C-H}}$ dépend de l'angle dièdre formé par les plans H-S-C et S-C-H. Si ce couplage est maximum pour un angle de 180° (donc une disposition trans des hydrogènes) comme c'est le cas dans les systèmes hydrocarbonés, on peut associer la diminution de J à une augmentation relative des pourcentages de conformation présentant des dispositions H-S-C-H gauches (figure a).

Dans l'isopropanethiol en particulier, la conformation dans laquelle les deux hydrogènes sont en position trans, serait comparativement défavorisée puisque la constante de couplage a diminué de 1,7 Hz par rapport à l'éthanthiol.

Quant aux couplages $J_{\text{H-C-C-S-H}}$, ils ne semblent pas apparaître dans le cas des chaînes linéaires, mais seulement dans le cas de chaînes ramifiées.



Cet accroissement de J par substitution de CH_3 pourrait aussi s'expliquer (tout au moins partiellement) par la perturbation des populations des isomères de rotation. En effet, l'ensemble des résultats acquis sur les couplages, à travers les systèmes saturés de type $J_{\text{H-C-C-C-H}}$ indique un couplage plus important pour un angle dièdre H-C-C, C-C- CH_3 voisin de 180° (27). Si on extrapole ces considérations aux couplages $J_{\text{H-S-C-C-H}}$ on attend un couplage plus grand pour une disposition trans de SH et de CH_3 .

TABLEAU XIX

Couplages J (en Hz) dans les thiols RSH

C	THIOL	$J_{\text{CH}-\text{CH}}$		$J_{\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{S}-\text{H}}$	
		+	++	+	++
1	CH_3-SH	7,45	7,6 7,8 (2)		
2	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SH}$	7,50	7,6 (150) 7,7 (182)		
3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$	7,75	7,6 (37) 8,0 (150)		
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH}-\text{SH}$	5,80	5,80 (150)	0,40	
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$	8,10	7,6 (150)		
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	7,0			
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH}-\text{CH}_2-\text{SH}$	7,80			
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}-\text{SH}$			0,50	0,6 (19)
5	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{SH}$	8,15	7,6 (150)		
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH}-\text{CH}-\text{SH} \\ \\ \text{CH}_3$	7,2			
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$	7,90			
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			0,55	
6	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{SH}$	8,10	7,7 (150)		
7	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{SH}$	8,10			

+ : nos résultats ;

++ : Littérature ;

() : Références.

Or, la considération des couplages $J_{H-S-C-H}$ nous a conduit à envisager une moins grande participation des structures H-H trans dans l'isopropane-thiol par rapport à l'éthane thiol par exemple. Il en résulterait donc une plus grande tendance à la disposition CH_3-H trans dans le premier cas et, par suite, un couplage $J_{H-S-C-C-H}$ plus important, ce que nous observons effectivement. Il faut remarquer que, dans cette hypothèse, l'augmentation de $J_{H-C-S-H}$ doit être accompagnée d'une diminution du couplage $J_{CH_3-C-S-H}$; or, nous n'observons pas de couplage à longue distance pour les dérivés $CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-SH$ ou $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-SH$ par exemple, dans lesquels $J_{H-S-C-H}$ est de l'ordre de 7 Hz.

Dans le tertibutanethiol, $J_{obs.} = 2/3 J_g + 1/3 J_t = 0,5 \text{ Hz}$; si le couplage J_g est négligé, on calcule un couplage trans de l'ordre de 1,5 Hz.

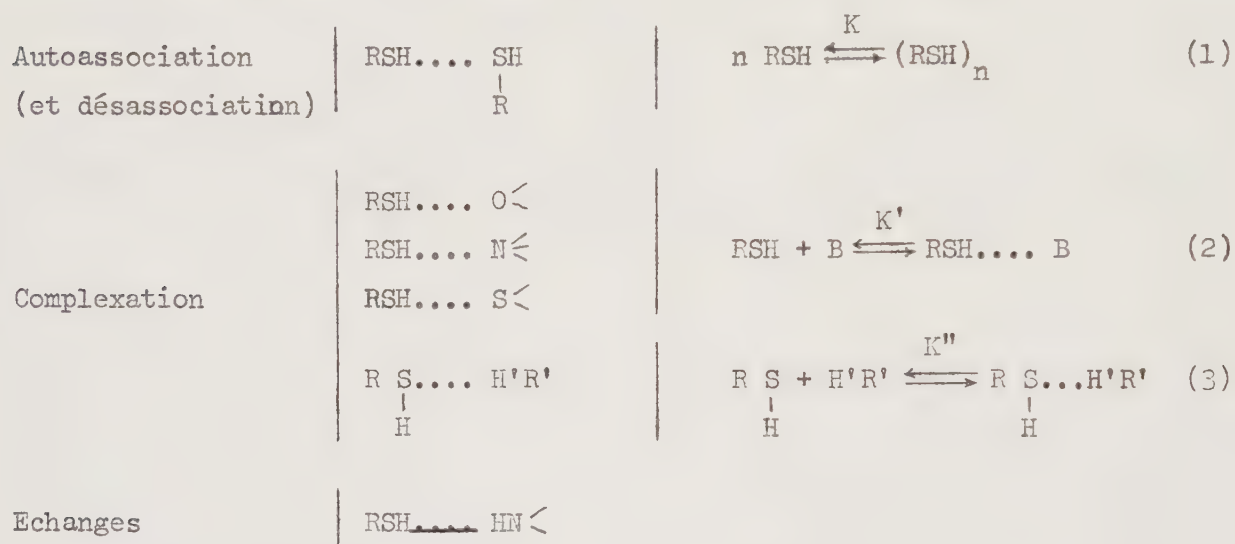
Cependant, il faut souligner que la modification des facteurs électroniques résultant de l'introduction d'un méthyle peut aussi être importante pour l'apparition de tels couplages.

4. - ETUDE PAR R.M.N. DES PROPRIETES INTERMOLECULAIRES DES THIOLS

Nous avons vu dans le premier chapitre la contribution des diverses méthodes thermodynamiques et spectrales à l'étude des interactions moléculaires dans les thiols.

La résonance magnétique nucléaire du proton s'est révélée une méthode de choix dans l'examen des liaisons hydrogène. Nous l'avons appliquée à l'étude des propriétés intermoléculaires des thiols au moyen du proton de SH impliqué dans des liaisons de type S-H.... B : B peut être une molécule identique de thiol (autoassociation) ou une molécule différente (complexation).

Nous avons ainsi subdivisé cette partie :



L'effet π et les effets de solvant rencontrés seront signalés au cours du travail.

Dans chaque partie nous présenterons d'abord nos résultats expérimentaux qui seront discutés ; puis nous étudierons les paramètres caractéristiques des équilibres (1), (2) et (3).

4.

4.1. - AUTOASSOCIATION

4.1.1. - Déplacement chimique des thiols à l'état pur

Nous avons rassemblé les valeurs des déplacements chimiques des thiols aliphatiques à l'état pur (température $\neq$ 308°K, par rapport au T.M.S. interne).

Ces valeurs ont été obtenues par analyse rigoureuse des spectres (§ 2.5.). Pour les thiols RSH étudiés, le déplacement chimique se situe entre 1 et 2 p.p.m., c'est-à-dire dans la région des CH_3 et des CH_2 , ce qui complique souvent l'analyse.

4.1.2. - Variation du déplacement chimique

En prenant comme repère le déplacement de la molécule à l'état de vapeur -ou à dilution infinie dans un solvant inerte- la valeur de δ_{SH} du produit pur doit traduire l'autoassociation plus ou moins grande du thiol.

Nous comparerons donc entre elles les valeurs :

$$\Delta\delta = \delta_{\text{liq.pur}} - \delta_{\text{(gaz, } \infty \text{ dilué)}}$$

Tableau XX

Cette méthode avait déjà apporté (156) des renseignements sur l'autoassociation des alcools.

$$4.1.2.1. - \Delta\delta = \delta_{\text{liquide pur}} - \delta_{\text{gaz}}$$

La variation observée dans ce cas est de l'ordre de 0,5 p.p.m. pour le méthane thiol et plus faible pour les autres thiols (tableau XX). La constante d'écran diminue lorsqu'on passe de l'état gaz à l'état liquide, ce qui traduit l'existence de liaisons de type $\text{SH} \cdots \text{SH}$ entre les molécules de thiols. Ce phénomène se manifeste également lorsqu'on étudie la variation de δ_{SH} liquide liée à la désassociation -effet de la température ou de la dilution dans les solvants inertes-.

$$4.1.2.2. - \delta_{\text{SH}} = f(T) \quad (198)$$

L'étude du déplacement chimique en fonction de la température (*) pour les méthane, éthane, propane, isopropane et tertiobutane thiols, montre un déplacement de la raie SH vers les champs forts lorsque la température croît (125)(figure 13 a).

Figure 13

(*) exprimée le plus souvent en degrés K et en degrés C pour plus de commodité.

Ce sens de variation correspond à une désassociation des molécules (9, 176, 193, 94). Nous avons déterminé les pentes $\Delta\delta/\Delta T$ en Hz par degré, qui peuvent être reliées à l'intensité des associations.

Tableau XX

Figure 13 b

4.1.2.3. - $\Delta\delta = \delta$ liquide pur - δ infiniment dilué dans les solvants inertes.

Les solvants "parfaitement inertes" ne devraient agir que par leur encombrement stérique -exemples : cyclohexane, hexane- ; mais on englobe communément sous ce terme les solvants (CCl_4 , CHCl_3) qui ne créent pas d'interaction importante de type AH.... B. Pour des raisons techniques, nous les avons utilisés conjointement à C_6H_{12} .

Figure 14

Nous avons examiné systématiquement les courbes de dilution dans le cyclohexane, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, et rassemblé les résultats obtenus en fonction de la fraction molaire de thiols.

Figure 14 a, b,... g

On remarque que seules les courbes de dilution dans C_6H_{12} s'extrapolent à un point voisin du point δ_{SH} vapeur. La molécule peut donc être considérée comme isolée dans ce dernier solvant.

4.1.3. - Discussion sur l'autoassociation des thiols

4.1.3.1. - Influence des solvants

Contrairement au cas des alcools sur lesquels nous reviendrons,

Figure 15

l'ordre de pouvoir désassociant des solvants inertes obtenu à partir des courbes relatives aux thiols est le suivant :



On peut penser que le cyclohexane agit seulement par son encombrement stérique,

TABLEAU XX

$$\Delta\delta_{\infty} = \delta_{\text{liq.pur}} - \delta_{\text{(gaz, } \infty \text{ dilué dans les solvants inertes)}}$$

C	THIOL	Vapeur +	C ₆ H ₁₂		CCl ₄		CHCl ₃ +	$\frac{\Delta\delta_{\text{Hz}}}{\Delta t^{\circ}}$	σ^* (150)	K 10 ⁻¹¹ (229,123)	pK (169)
			+	++	+	++					
1	CH ₃ -SH	0,49	0,46		0,40		0,17	0,16	0		
2	CH ₃ -CH ₂ -SH	0,37	0,35		0,30	0,28 (65)	0,09	0,11	-0,10	2,52	12
3	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -SH	0,28	0,28		0,26	0,30 (37)	0,02	0,10	-0,11	2,26	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-SH}$	0,26	0,25		0,24	0,24 (150)	0,01	0,09	-0,20		
4	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -SH			0,27 (150)	0,19	0,22 (150)			-0,13	2,21	12,4
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-CH}_2\text{-SH}$										
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-CH}_2\text{-SH}$				0,22						
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C-SH}$	0,24	0,22		0,18	0,18 (151)	0,01	0,06	-0,31	0,89	12,7
5	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -SH				0,20				-0,16	2	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-CH-CH}_2\text{-SH}$				0,16						
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$				0,22						
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-CH}_2\text{-C(CH}_3)_2\text{-SH}$				0,15					0,62	
6	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -SH				0,22 0,19				-0,17		
7	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -SH				0,14					1,77	
8	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -SH				0,16						
12	CH ₃ -(CH ₂) ₁₁ -SH				0,07						

+ : Nos résultats

++ : Littérature

() : Références

$$\sigma^*_{\text{calculé}} : \nu_{\text{SH}} = -45,6(\sigma^* + 0,29n) - 60,6 \quad (150)$$

TABLEAU XXI

$$\Delta\delta = \delta_{\text{liq.pur}} - \delta_{\text{(gaz, } -\infty : \text{C}_6\text{H}_{12}, \text{CCl}_4, \text{CCl}_4)} = f(\text{nombre de liaisons C-C en } \alpha, \beta, \gamma \text{ de SH})$$

THIOL	α	β	γ	$\Delta\delta_{\text{gaz}}$	$\Delta\delta_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$	$\Delta\delta_{\text{CCl}_4}$	$\Delta\delta_{\text{CHCl}_3}$
$\text{CH}_3\text{-SH}$	0	0	0	0,49	0,46	0,40	0,17
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$	1	0	0	0,37	0,35	0,30	0,09
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-SH}$	2	0	0	0,26	0,25	0,24	0,01
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C-SH}$	3	0	0	0,24	0,22	0,18	0,01
$\text{CH}_3\text{-CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$	1	1	0	0,28	0,28	0,26	0,02
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	1	0				
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-SH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	3	1	0			0,15	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-CH}_2\text{-SH}$	1	2	0			0,22	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \begin{array}{c} \text{CH-CH-SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	2	0			0,16	
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$	1	0	0	0,37	0,35	0,30	0,09
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$	1	1	0	0,28	0,28	0,26	0,02
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-CH}_2\text{-SH}$	1	2	0			0,22	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-SH}$	2	0	0	0,26	0,25	0,24	0,01
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	1	0				
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \begin{array}{c} \text{CH-CH-SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	2	0			0,16	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C-SH}$	3	0	0	0,24	0,22	0,18	0,01
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-SH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	3	1	0			0,15	
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$	1	1	0	0,28	0,28	0,26	0,02
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$	1	1	1			0,19	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$	1	1	2			0,22	

alors que, dans le cas de CCl_4 , il y a superposition de deux phénomènes antagonistes : rupture des interactions moléculaires $\text{RSH} \dots \text{SHR}$, et création d'interactions entre SH et atomes de chlore du solvant. Dans le cas du chloroforme, il intervient en outre des interactions du type $\text{Cl}_3\text{CH} \dots \text{SH-R}$ (§ 4.2.2.).

Cet ordre de "pouvoir désassociant global" se retrouve pour tous les thiols examinés,

Tableau XVI

et les seuls résultats signalés dans la littérature (151) sur le butane thiol dilué dans C_6H_{12} et CCl_4 confirment les nôtres.

4.1.3.2. - Echelle d'autoassociation

Les échelles d'autoassociation déduites des mesures relatives aux thiols dilués dans C_6H_{12} , CCl_4 , CHCl_3 sont identiques, et nous utiliserons généralement celles avec CCl_4 . Les valeurs de $\Delta\delta$ relatives à l'état gaz et infiniment dilué dans les solvants inertes, ainsi que $\Delta\delta/\Delta T$ en Hz par degré (tableau XX), montrent bien l'existence des liaisons $\text{SH} \dots \text{SH}$, mais celles-ci sont relativement faibles ($\Delta\delta$ maximum = 0,5 p.p.m.) si on les compare aux alcools (49). Ainsi :

$$\begin{aligned} \bar{\Delta\delta} &= \delta_{\text{liq.pur}} - \delta_{\infty} \text{ dilué dans } \text{CCl}_4 \quad \left[\begin{aligned} &= 0,40 \text{ p.p.m. pour } \text{CH}_3\text{SH} \text{ et} \\ &= 4,33 \text{ p.p.m. pour } \text{CH}_3\text{OH} \end{aligned} \right. \\ \Delta\delta/\Delta T &\quad \left[\begin{aligned} &= 0,16 \text{ Hz/degré pour } \text{CH}_3\text{SH} \\ &= 0,54 \text{ Hz/degré pour } \text{CH}_3\text{OH} \end{aligned} \right. \\ &\quad \text{(entre 296 et 326°K)} \end{aligned}$$

Cette différence d'interaction entre OH et SH est bien illustrée par le cas du mercapto-éthanol $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ auquel nous comparons, dans la figure 16, le mélange $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CH}_3\text{SH}$.

Figure 16

On voit que la variation de température modifie considérablement δ_{OH} , alors que δ_{SH} est peu perturbé dans les deux cas.

L'ordre de variation en fonction de la nature de R est le même que pour les alcools homologues.

A. - Série aliphatique linéaire.

Nous notons dans ce cas, compte tenu de la précision de nos mesures, la tendance à une diminution de l'autoassociation avec l'allongement de la chaîne (de C_1 à C_{12}).

Figure 17 b

B. - Série aliphatique ramifiée.

Cette même tendance se retrouve lorsque la ramification augmente, que celle-ci se fasse en α , β ou γ .

Figure 18 b, c, d.

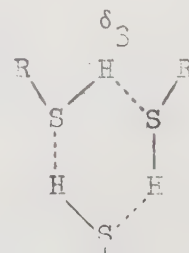
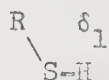
En résumé, contrairement aux déplacements chimiques δ_{SH} observés pour la molécule isolée, LES DEGRES D'ASSOCIATION TRADUISENT LA DIMINUTION ATTENDUE DE L'APTITUDE A FORMER DES LIAISONS HYDROGENE, lorsque l'allongement et la ramification, c'est-à-dire l'effet inducteur positif de R augmentent.

A cet égard, on constate que $\Delta\delta$ varie comme la constante de désassociation K (123, 229), et le pK des thiols (169) (Tableau XX).

4.1.3.3. - Description quantitative des équilibres de désassociation.

Après avoir discuté les résultats expérimentaux extraits des courbes $\delta = f(c)$ pour les valeurs extrêmes $c = 0$, $c = 1$, nous nous intéresserons ici à la forme de ces courbes ; celle-ci dépend de la nature et des proportions des différents polymères présents dans la solution, donc des constantes d'équilibre K.

L'interprétation de ces courbes ne peut être réalisée que par des méthodes approchées, car, en raison de l'échange chimique, nous n'observons qu'un déplacement chimique δ_{SH} , alors que le proton peut exister dans différents types d'environnements. En effet, on peut envisager la présence en solution de monomères, de dimères et de n-mères ouverts ou fermés, et δ_{SH} est probablement différent dans chacune de ces espèces.



Le déplacement chimique observé à une concentration donnée C étant la moyenne pondérée des déplacements chimiques dans les espèces en présence, on a :

dans le cas de n-mères fermés :

$$\nu C = \nu_1 C_1 + 2\nu_2 C_2 + \dots + n\nu_n C_n$$

dans le cas de n-mères ouverts :

$$\nu C = \nu_1 (C_1 + C_2 + \dots + C_n) + \nu_2 C_2 + 2\nu_3 C_3 + (n-1)\nu_n C_n$$

Or, $\delta_1, \delta_2 \dots$ ainsi que les concentrations des espèces correspondantes ne sont pas directement accessibles. Il est donc évident que l'étude des équilibres de désassociation devra faire appel à des modèles simplifiés ou à l'évaluation de certains paramètres par d'autres méthodes.

A. - Paramètres étudiés

a. - Déplacement chimique du monomère δ_1 (ou ν_1)

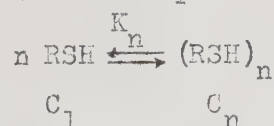
Le déplacement chimique δ_{SH} de la molécule isolée peut être obtenu par une étude du thiol à l'état gazeux. A défaut de la valeur δ_{SH} vapeur, on peut utiliser l'extrapolation pour $c = 0$ des courbes $\delta = f(c)$ ou $\delta = f(\log c)$ déterminées dans un solvant inerte. Si, pour $c \rightarrow 0$, $\delta = \text{constante}$, $\frac{d\delta}{d(\log c)} \rightarrow 0$ et la courbe est horizontale. La détermination de ν_1 est délicate dans le cas des molécules encore associées à haute dilution (alcools, phénols), mais relativement aisée dans le cas des thiols.

b. - Constantes d'équilibre

Nous avons vu qu'il est impossible d'envisager simultanément l'existence de nombreux équilibres monomères $\rightleftharpoons$ n-mères caractérisés par des constantes d'équilibre différentes.

On utilise généralement des modèles simplifiés des types suivants :

• Seuls sont en présence des monomères et des n-mères d'une espèce donnée :

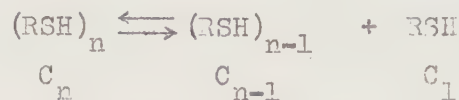


l'association est supposée d'ordre n et

$$K_n = \frac{C_n}{(C_1)^n}$$

• Les énergies de formation des liaisons hydrogène sont supposées

toutes égales, le nombre d'équilibres est illimité, et ces équilibres successifs sont reliés par le même facteur constant K



C'est le modèle de MECKE
$$K_n = \frac{C_r}{(C_{n-1})(C_1)}$$

L'unité dans laquelle s'exprime K_n dépend des unités de concentration employées. Selon les cas elle sera donnée en (fraction molaire)⁻¹ (sans unité), en litre.mole⁻¹ ou en mole⁻¹.

c. - Déplacement chimique de chaque espèce de proton $\nu_2, \nu_3, \dots, \nu_n$

Ils sont déterminés à partir des vapeurs expérimentales ν et C, et des valeurs calculées ν_1 et K.

d. - Enthalpie d'autoassociation $|\Delta H|$

La pente de la courbe $\log K = f(1/T)$ permet d'atteindre la variation (ΔH) d'enthalpie correspondant à la liaison hydrogène :

$$\log \frac{K_i}{K_j} = \frac{|\Delta H|}{R} \left[\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j} \right]$$

ou

$$\log \frac{K_i}{K_j} = 0,43 \, 429 \cdot \left[\frac{|\Delta H|}{R} \right] \left[\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j} \right]$$

K_i et K_j représentent les constantes d'équilibre aux températures T_i et T_j ; $R = 1,9 \, 869 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$; $|\Delta H|$ est exprimé en cal.mole⁻¹

B. - Hypothèses utilisées.- Méthodes de calcul.

Nous examinerons l'autoassociation des thiols suivant les deux modèles décrits au § 4.1.3.3. A.b. :

a. - Existence d'une constante globale K_n

b. - Association monomère n-mère ; dans cette hypothèse, nous envisagerons le cas particulier $n = 2$ (constante K_2) après avoir abordé une méthode plus générale.

Des méthodes diverses de calcul peuvent être utilisées à l'intérieur de chaque hypothèse. Cependant, en général, une ou plusieurs données sont supposées connues : celles-ci sont soit choisies plus ou moins arbitrairement, soit déduites d'autres mesures (infrarouge par exemple).

• Ces valeurs peuvent être utilisées pour construire des courbes théoriques que l'on compare aux courbes expérimentales pour la détermination des paramètres inconnus (156).

• Une autre méthode utilise l'introduction de données arbitraires dans les équations de départ ; par un procédé d'itération (calculs manuels ou par programme) on détermine les valeurs réelles rendant le mieux compte des données expérimentales (151).

• Quant aux méthodes que nous désignerons par "graphiques", elles utilisent pour la plupart, les propriétés limites (c'est-à-dire pour les hautes dilutions) des courbes de la forme :

$$v = f(KC) \quad \text{ou} \quad v = AC + K$$

La pente dans le premier cas et l'ordonnée à l'origine dans le second permettent d'accéder aux valeurs de K (137).

Un autre procédé graphique conduit à l'obtention d'une courbe "limite" après "itération" d'une courbe arbitraire de départ $v = f(C)$ (181).

Nous exposerons brièvement quelques modes de calcul que nous avons appliqués au cas des thiols.

a.- Calcul d'une constante d'équilibre globale.

Cette hypothèse suppose une solution associée idéale dans laquelle les constantes d'équilibre de formation des polymères successifs linéaires sont égales.

$$\begin{array}{c} (RSH)_n \rightleftharpoons (RSH)_{n-1} + \dots + RSH \\ C_n \qquad C_{n-1} \qquad C_1 \end{array}$$

$$K = \frac{C_n}{(C_{n-1})(C_1)}$$

a.- Méthode de G. NAVEL et de M.L. MARTIN

Ces auteurs (170, 156) traitent la solution comme un équilibre de monomères et de n-mères en chaînes ouvertes, et attribuent la fréquence ν_1 aux SH du monomère et aux SH terminaux des chaînes.

$$vC = v_1(C_1 + C_2 + \dots) + v_n(C_2 + 2C_3 + \dots + nC_{n+1})$$

ou encore :

$$\begin{aligned} vC &= v_1(C_1 + KC_1^2 + \dots) + v_n(KC_1^2 + 2KC_1^3 + \dots) \\ C &= C_1 + 2KC_1^2 + \dots + nK^{n-1}C_1^n \\ \left\{ \begin{aligned} vC &= v_1 \frac{C_1}{1 - KC_1} + v_n \frac{KC_1^2}{(1 - KC_1)^2} \\ C &= \frac{C_1}{(1 - KC_1)^2} \end{aligned} \right. \\ v &= v_n + (v_1 - v_n) \frac{1}{2KC} \left(-1 + \sqrt{1 + 4KC} \right) \end{aligned}$$

ou encore, si v_1 est pris comme origine :

$$v = v_n \left[1 + \frac{1 - \sqrt{1 + 4KC}}{2KC} \right]$$

En prenant v_n constant, on construit un réseau de courbes $v = f(C)$ pour différentes valeurs de K .

La comparaison avec les courbes expérimentales $v = f(C)$ aboutit, dans le cas des thiols, à des valeurs de K de l'ordre de 0,1 (en fraction molaire⁻¹)

β.- Méthode de LITTLEWOOD (137)

Utilisant la même hypothèse de départ, LITTLEWOOD (137) aboutit à une équation de la forme :

$$KC = \frac{1 - (v_n - v)/(v_n - v_1)}{(v_n - v)^2/(v_n - v_1)^2}$$

aux fortes dilutions :

$$KC \approx \frac{v - v_1}{v_n - v_1}$$

v_n est obtenu en extrapolant à zéro la courbe $v = f(C)^{-1/2}$ et la pente de la

courbe : $\frac{1 - (v_n - v)/(v_n - v_1)}{(v_n - v)^2/(v_n - v_1)^2} = f(C)$ permet d'obtenir K .

Appliquée au cas du méthane thiol dans CCl₄, cette méthode fournit la valeur $K = 0,08 \text{ litre. mole}^{-1}$.

b.- Calcul d'une constante d'équilibre monomère-n-mère.

Dans cette hypothèse, les monomères sont supposés en équilibre avec des n-mères ($n = \text{constante}$).

$$K_n = C_n / (C_1)^n$$

a.- Equilibre monomère n-mère (151)

La concentration totale $C = C_1 + n C_n$

$$C = C_1 + n K_n C_1^n$$

$$vC = v_1 C_1 + n K_n C_1^n v_n \quad (1)$$

$$v = (v_1 - v_n) \frac{C_1}{C} + v_n \quad (2)$$

$$-\frac{dv}{dC} = \frac{(v_1 - v_n) n(n-1) K_n C_1^{n-2}}{(1 + n K_n C_1^{n-1})^2 (1 + n^2 K_n C_1^{n-1})} \quad (3)$$

ou encore (si l'on utilise la courbe $v = f(\log C)$:

$$\frac{dv}{d \log C} = 2,303 (v_n - v_1) \left[\frac{1}{1 + n^2 K_n C_1^{n-1}} - \frac{1}{1 + n K_n C_1^{n-1}} \right] \quad (4)$$

$$\frac{d^2 v}{d(\log C)^2} = \frac{d}{dC_1} \left[\frac{dv}{d \log C} \right] \frac{dC_1}{dC} \cdot \frac{dC}{d \log C} \quad (5)$$

Au point d'inflexion de la courbe $v = f(\log C)$, $\frac{d^2 v}{d(\log C)^2} = 0$
d'où :

$$\frac{d}{dC_1} \left[\frac{dv}{d \log C} \right]_{\text{inf.}} = 0 ; \quad \left[C_1^{n-1} K_n \right]_{\text{inf.}} = n^{-3/2} \quad (6)$$

$$-\left[\frac{dv}{d \log C} \right]_{\text{inf.}} = 2,303 (v_1 - v_n) \left[\frac{n^{-1/2} - n^{1/2}}{n^{-1/2} + n^{1/2} + 2} \right] \quad (7)$$

De la courbe expérimentale $v = f(C)$ ou $v = f(\log C)$, on déduit $dv/d(\log C)$ au point d'inflexion. On fixe une valeur de n ; de l'équation (7),

on tire une valeur de ν_n . Celle-ci est reportée en (2) (ν étant une valeur expérimentale correspondant à la concentration C) : on en déduit C_1 que l'on porte dans l'équation : $C = C_1 + n K_n C_1^n$.

K_n ainsi déterminé est introduit en (2), d'où une nouvelle valeur de ν_n . Ces itérations conduisent à une convergence des différents paramètres. On construit ensuite point par point les courbes théoriques $\nu = f(C)$, que l'on compare aux courbes expérimentales. Comme précédemment, le meilleur accord est retenu, et la nature des n -mères ainsi que les constantes d'équilibre et les déplacements chimiques correspondants en sont déduits.

Ce procédé de calcul appliqué aux propane et butane thiols (151) conduit à la conclusion que les dimères prédominent dans les cas examinés. Les constantes K_2 sont de l'ordre de $0,01 \text{ mole}^{-1}$. La précision sur la mesure de ν est sensiblement égale à $0,1 \text{ Hz}$; et celle déduite de l'accord entre courbes expérimentale et théorique est de $0,0004 \text{ mole}^{-1}$ pour K . (151).

Nous avons appliqué ce calcul à nos mesures, et avons constaté que la précision joue un rôle très important. En effet (152), il est possible d'obtenir soit une divergence, soit des valeurs oscillantes, soit une convergence.

Avec la précision que nous estimons raisonnable sur nos mesures (inférieure à 1 Hz), les erreurs sur ν et sur la pente de la courbe $\nu = f(\log C)$ ne nous permettent pas d'aboutir à des valeurs cohérentes convergentes : une variation très faible sur l'un des paramètres suffit à favoriser la convergence ou la divergence.

Nous signalerons seulement à cet égard, que nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux de MARCUS (151), et que la précision que nous obtenons semble difficile à dépasser avec la technique utilisée.

6.- Equilibre monomère-dimère

• Cette détermination basée sur l'hypothèse de l'existence exclusive à haute dilution de monomères et de dimères (26) peut être considérée comme un cas particulier de l'équation (3) (§ a)

$$\left[\frac{d\nu}{dC} \right]_{C \rightarrow 0} \Rightarrow \left[\frac{d\nu}{dC} \right]_{C_1 \rightarrow 0} = -(\nu_1 - \nu_n) n(n-1) K_n C_1^{n-2} \quad (8)$$

si $n = 2$

$$\left[\frac{d\nu}{dC} \right]_{C \rightarrow 0} = 2 (\nu_2 - \nu_1) K_2 \quad (9)$$

- On peut ainsi : - soit déterminer ν_2 si K_2 est connu,
- soit calculer K_2 en connaissant par ailleurs ν_2 .

Nous avons appliqué ces calculs au cas de thicls.

Calcul de ν_2 : Nous avons utilisé les valeurs de K_2 déterminées par des mesures infrarouge (214) pour obtenir ν_2 ; (ν_1 a été pris = ν infiniment dilué dans le CCl_4). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XXII

Tableau XXII

Calcul de K_2 : Si l'on suppose ν_2 connu par l'équation (216) :

$$\nu_2 = \nu_1 + \frac{1}{2} (\nu_n - \nu_1)$$

ν_n est supposé égal à la fréquence extrapolée au point de congélation ;

$\nu_1 = \nu_\infty$ correspond à la fréquence extrapolée à dilution infinie.

Cette hypothèse est basée sur des données de l'infrarouge (17) selon lesquelles "la variation en fréquence $\Delta\nu$ (sur ν_{OH}) pour la formation d'un dimère est sensiblement la moitié de celle observée pour un polymère". Les valeurs de K_2 , obtenues ainsi en reportant ces valeurs de ν_2 dans l'équation (9) sont groupées dans le tableau XXII.

• L'équation (2) (§ α) peut se mettre sous la forme (216) :

$$\nu C = C_1 \nu_1 + (C - C_1) \nu_2$$

Si l'on désigne par x la fraction de C sous forme monomère, $(1 - x)$ correspond à la partie sous forme de dimère.

$$C_1 = x C$$

d'où

$$x = \frac{\nu_2 - \nu}{\nu_2 - \nu_1}$$

$$K_2 = C_2 / C_1^2$$

si l'on porte $\frac{1-x}{x^2 C}$ en fonction de $1-x$, l'ordonnée à l'origine fournit la valeur $2 K_2$.

On détermine d'abord v_2 (216), puis x ; on calcule $\frac{1-x}{x^2 C}$ et on en déduit la valeur de K_2 .

Nous avons ainsi déterminé les valeurs de K_2 à plusieurs températures dans les solutions de méthane thiol-CCl₄.

Tableau XXII

Nous en avons déduit une valeur de $|\Delta H| \neq 1,85 \text{ Kcal.mole}^{-1}$, et pensons qu'elle est sensiblement du même ordre de grandeur pour les autres thiols.

A condition de ne pas accorder une importance excessive aux valeurs absolues, nos résultats sont relativement cohérents. Les dimères sont probablement prédominants, et les constantes d'équilibre sont inférieures à 0,1 litre par mole. A cet égard, nous pensons que la précision donnée par certains auteurs est illusoire (151). En supposant que l'écart entre valeurs théoriques et expérimentales est inférieur à 0,1 Hz, KUNTZ(128) indique une précision sur K de l'ordre de 10 %. Cette appréciation, probablement optimiste dans le cas des solutions fortement associées, l'est, à fortiori, dans les thiols.

TABLEAU XXII

CONSTANTES D'EQUILIBRE

THIOLS	Littérature		Nos résultats R.M.N.		
	$K_2(\text{mole}^{-1})$	Technique	$K_2(\text{mole}^{-1})$	ν_2	Hypothèse
CH_3SH			0,025 (303°K) 0,075 (223°K)		§ 4.1.3.3.Bbβ
			0,041	82,5	d°
			0,08		§ 4.1.3.3.Baβ
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	0,012	R.M.N. (65)			
	0,0056	R.M.N. (151)			
	0,021	I.R. (214)	0,021	112,3	§ 4.1.3.3.Bbβ
			0,046	89	d°
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SH}$	0,011	R.M.N. (151)			
	0,052	I.R. (214)	0,052	84,5	§ 4.1.3.3.Bbβ
			0,07	79,1	d°
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{SH}$	0,0126	R.M.N. (151)			
	0,018	I.R. (214)	0,018	133,4	§ 4.1.3.3.Bbβ
			0,065	94	d°
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$	0,0132	R.M.N. (151)			
	0,016	I.R. (214)	0,016	120,2	§ 4.1.3.3.Bbβ
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$	0,0067	R.M.N. (151)			
	0,016	I.R. (214)	0,016	161	§ 4.1.3.3.Bbβ
			0,1	103	d°

4.2. - COMPLEXATION

Après avoir examiné les phénomènes d'autoassociation dans les thiols, nous envisageons maintenant les complexations (199) impliquant soit le proton ($\text{RSH} \dots \text{B}$), soit l'atome de soufre ($\text{RS} \dots \text{H}^{\text{H}} \text{R}'$). Nous pensons éclairer ainsi le problème de l'autoassociation qui dépend à la fois de l'"acidité" du proton de SH et de la "basicité" de S et étudier parallèlement les propriétés des solvants utilisés.

La rupture de liaisons hydrogène provoque un déplacement de δ_{SH} vers les champs forts. La création de ponts d'hydrogène, accompagnée de diminution de l'écran électronique, produit l'effet inverse. On observe ainsi un déplacement de la raie de SH vers les champs faibles lorsque la concentration du solvant complexant augmente ou lorsque la température décroît. Cependant, cette complexation est en compétition avec une rupture d'autoassociation des thiols; le déplacement expérimental à dilution infinie dans le solvant basique (δ_{∞}) est la résultante de ces deux effets, la prépondérance de l'un ou de l'autre orientant le déplacement de δ_{SH} vers les champs forts ou faibles. (Figure 25 a)

4.2.1. - Complexation $\text{RSH} \dots \text{B}$

Nous avons rassemblé dans le tableau XXIII les résultats

Tableau XXIII

relatifs aux premiers thiols de la série aliphatique linéaire ou ramifiée, complexés avec différents solvants soufrés, oxygénés et azotés de la série aliphatique, cyclanique ou aromatique :

B = S		$\text{R}'\text{SH}'$, RSR	
B = O		$\text{R}'\text{OH}'$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, ROR , RCOR	$\text{RS}-\text{R}$, RCHO , ↓ O
		$(\text{R})_2\text{NCHO}$, $(\text{R}_2\text{N})_3\text{P}$, $(\text{RO})_2\text{P}$	H O
B = N		RNH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHR}'$	
		$\text{R} > \text{NH}$,  ,  , 	
		$(\text{R})_3\text{N}$, 	

4.2.1.1. - Basicité de B

A. - Résultats.

La confrontation des courbes $\delta = f(c)$ ou $\Delta\delta_{\infty} = \delta_s - \delta_{\text{gaz}}$,

Tableau XXIII

Figures 25 a,b,
26 a, b; 39 a,b.

relatives à un même thiol dans différents solvants basiques peut renseigner sur les propriétés d'accepteur de proton de la "base". Nous avons vérifié tout d'abord (en portant $\Delta\delta_{\infty}$ de plusieurs thiols en fonction de $\Delta\delta_{\infty}$ relatif au tertio-butane thiol) que l'ordre des solvants est le même, quel que soit le thiol utilisé comme sonde.

Figure 19

Puis nous avons établi, grâce à SH, une "échelle de basicité", par une méthode analogue à celle de M.L. MARTIN (156). Nous obtenons ainsi l'ordre de "basicité" croissante suivant :

Chloroforme ; tertio-butane thiol ; isopropane thiol ; propane thiol ; éthane thiol ; méthane thiol ; (pyridine,; triéthyl amine ; éther éthylique ; sulfure d'éthyle ; sulfure de méthyle ; alcool éthylique ; acétone ; dioxane ; tétrahydrofurane ; diméthylformamide ; diméthyl phosphite ; diméthylsulfoxyde ; hexaméthylphosphoramide.

Le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde et l'hexaméthylphosphoramide se détachent nettement des autres solvants par leur pouvoir complexant plus élevé, sans qu'il y ait réaction chimique (224).

D'autre part, la comparaison des $\Delta\delta_{\infty}$ relatifs aux interactions thiol-alcool,-éther-thioéther fait apparaître des différences de comportement. Ainsi : (tableau XXIII)

$\begin{array}{c} \text{RSH} \dots \text{O}-\text{R}' \\ \\ \text{H}' \end{array}$ $\Delta\delta_{\infty} = 0,42 \text{ p.p.m.}$	$\begin{array}{c} \text{RSH} \dots \text{S}-\text{R}' \\ \\ \text{H}' \end{array}$ $\Delta\delta_{\infty} \neq 0,29 \text{ p.p.m.}$
$\begin{array}{c} \text{RSH} \dots \text{O}-\text{R}' \\ \\ \text{R}' \end{array}$ $\Delta\delta_{\infty} = 0,29 \text{ p.p.m.}$	$\begin{array}{c} \text{RSH} \dots \text{S}-\text{R}' \\ \\ \text{R}' \end{array}$ $\Delta\delta_{\infty} = 0,37 \text{ p.p.m.}$

$\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot$
 $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5-$

TABLEAU XXIII

" $\delta_{\infty c}$ (p.p.m.) de RSH dans les solvants" et " $\Delta\delta = \delta_{\infty c} - \delta_{\text{gaz}}$ "

Solvants	pK (212)	CH_3SH		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CHSH}$		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} - \text{SH}$		CHCl_3	
		$\delta_{\infty c}$	$\Delta\delta$	$\delta_{\infty c}$	$\Delta\delta$	$\delta_{\infty c}$	$\Delta\delta$	$\delta_{\infty c}$	$\Delta\delta$	$\delta_{\infty c}$	$\Delta\delta$	$\delta_{\infty c}$	$\Delta\delta$
liquide pur		1,38	0,49	1,46	0,37	1,35	0,28	1,59	0,26	1,79	0,24	7,25	0,19
gaz		0,89	0	1,09	0	1,07	0	1,33	0	1,55	0	7,08	0
1 C_6H_{12}		0,92	0,03	1,11	0,02	1,07	0	1,34	0,01	1,57	0,02	7,06	0,02
2 CCl_4		0,98	0,09	1,16	0,07	1,09	0,02	1,35	0,02	1,61	0,06	7,24	0,16
3 CHCl_3		1,21	0,32	1,37	0,28	1,33	0,26	1,58	0,25	1,78	0,23	7,25	0,19
4 $(\text{CH}_3)_3\text{C-SH}$								1,53	0,20	1,79	0,24	7,51	0,43
5 $(\text{CH}_3)_2\text{CHSH}$						1,35	0,28	1,59	0,26	1,84	0,29	7,55	0,47
	5,21							1,59	0,26			8,62	0,54
6 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SH}$				1,42	0,33	1,35	0,28	1,61	0,27			7,54	0,46
7 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$				1,46	0,37	1,40	0,33					7,59	0,51
8 CH_3SH		1,38	0,49									7,61	0,53
9 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	10,75							1,64	0,31	1,82	0,27	8,22	1,14
10 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	-3,59	1,23	0,34							1,84	0,29	7,84	0,76
11 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$		1,30	0,41					1,67	0,34	1,92	0,37	7,69	0,61
12 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$								1,74	0,41			7,67	0,59
13 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		1,40	0,51					1,72	0,39	1,97	0,42	7,84	0,76
15 	-2,08									2,06	0,51	7,86	0,78
14 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	-7,2	1,46	0,57							2,07	0,52	7,97	0,69
16 	-4,3									2,08	0,53	7,70	0,62
18 $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$				2,05	0,96	1,96	0,89	2,26	0,93	2,50	0,95	8,32	1,24
19 $(\text{CH}_3)_2\text{S} \rightarrow \text{O}$		2,11	1,22					2,48	1,15	2,63	1,08	8,38	1,30
20 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \rightarrow \text{P}=\text{O}$		2,56	1,67	2,76	1,67			2,97	1,66	3,11	1,56	9,11	2,03

Il faut remarquer à cet égard que les résultats sont compliqués dans le cas de solvants présentant eux-mêmes un proton "mobile" (chloroforme, alcool, thiol, phénol...) : en effet ces molécules sont en même temps susceptibles d'auto-interactions.

Notons, dans ce même ordre d'idées, le pouvoir désassociant élevé des thiols pour les alcools.

Figure 15 b

Par ailleurs, ces échelles de basicité ne sont valables que qualitativement, car la basicité de B n'est pas le seul facteur influençant $\Delta\delta_\infty$; en particulier les liaisons hydrogène sont probablement très sensibles à l'encombrement stérique.

Rappelons enfin que la comparaison des effets relatifs à des hétéroatomes différents : O, N, S est discutable ; car des effets tels que l'anisotropie créée par B sont susceptibles d'être modifiés.

B. - Comparaison avec d'autres données sur la basicité

a. - Sonde CHCl_3

Afin de comparer nos résultats à ceux établis par la méthode du chloroforme (156), nous avons porté $\Delta\delta_\infty = \delta_{\infty c} - \delta_{\text{gaz}}$ du proton de SH en fonction de $\Delta\delta_\infty$ correspondant, pour le proton de CHCl_3 .

Figure 20

Compte tenu de l'existence d'autointeractions $\text{RSH} \dots \text{SHR}$ et $\text{CHCl}_3 \dots \text{HCCl}_3$, ou d'interactions $\text{RS} \dots \text{CHCl}_3$, les échelles de basicité semblent respectées, surtout pour les ^Hcomplexants les plus forts où les variations sont plus importantes. Toutefois, la différence de nature et d'environnement électronique des protons CH et SH entraîne des écarts importants à la linéarité. Le comportement particulier des amines apparaît nettement (§ 4.3.).

b. - Sonde $-\text{C}\equiv\text{CH}$ (108)

La figure 21 fait ressortir qu'ici également il y a accord relativement bon entre variations de $\Delta\delta_\infty$ de SH et de $-\text{C}\equiv\text{CH}$ pour $(\text{CH}_3)_2\text{CClC}\equiv\text{CH}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$

Figure 21

c. - Chaleurs de mélange

Comme nous l'avons vu (§ 1.4.), peu de chaleurs de mélange ont été déterminées pour les thiols. Les valeurs relatives au benzène thiol (§ 1.4.) font apparaître un ordre différent de degré de basicité pour l'éther éthylique et l'acétone.

d. - Données de l'absorption infrarouge (36)

Nous avons comparé les données de la R. M. N. : δ_{∞} et $\Delta\delta_{\infty}$ du tertio-butane thiol infiniment dilué dans différents solvants, aux variations de la fréquence de vibration ν_{SH} (fig. 22 a), à la largeur à mi-hauteur (fig. 22 b) et à l'intensité d'absorption infrarouge A correspondante dans les mêmes solvants. (fig. 23 c)

Figure 22 a,b.

Figure 23 c.

Tableau XXIV

Nos résultats montrent que les paramètres infrarouge varient qualitativement dans le même sens que $\Delta\delta_{\infty}$ R. M. N. ; ces données rejoignent les relations établies entre ces différents paramètres et l'enthalpie d'interaction ΔH (60).

e. - pK des solvants

Le pK traduisant l'aptitude d'une base à accepter complètement un proton, nous avons rapproché cette propriété de $\Delta\delta_{\infty}$ R. M. N. qui caractérise l'aptitude de cette même base à former des liaisons hydrogène. A défaut de mesures de pK dans les thiols, nous avons été contraint d'utiliser les valeurs de pK dans l'eau (212) ; mais ceci, ainsi qu'il a déjà été souligné (156), est très discutable.

Tableau XXIII

4.2.1.2. - Acidité de SH

Nous avons essayé d'établir une échelle de donneurs de proton des RSH selon la nature de R. Pour cela, nous avons comparé les courbes $\delta = f(c)$ relatives à plusieurs thiols dans un même solvant. Cette classification devrait être d'autant plus nette et plus aisée que le solvant basique choisi possède un pouvoir complexant plus élevé. Malheureusement, nous nous sommes heurté,

TABLEAU XXIV

R. M. N.(+) et Infrarouge (++) : $(\text{CH}_3)_3\text{C-SH}$ dans les solvants

Solvant	$\delta_{\infty c}$ p.p.m.	$\Delta\delta =$ $\delta_{\infty c} - \delta_{\text{gaz}}$ p.p.m.	$A_s \times 10^7$ $\text{cm}^2 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	ν_{SH} cm^{-1}	$10^3 \frac{\Delta\nu}{\nu}$	$\Delta\nu_{\text{SH}}$ cm^{-1}	$L \text{ cm}^{-1}$	$L \times \Delta\nu_{\text{SH}}$
C_6H_{12}	1,57	0,02	0,19	2576	4,3	11,07	30	332
CCl_4	1,61	0,06	0,19	2575,5	4,4	11,33	28	317
CHCl_3	1,78	0,23	0,21	2575,5	4,4	11,33	51	577
$\text{CH}_3 > \text{CO}$ CH_3	2,07	0,52	0,66	2563,5	9,1	23,32	35	816
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1,84	0,29	0,38	2558	11,2	28,65	33	945
	2,08	0,53	0,62	2556	12,0	30,67	37	1134
Liquide pur	1,79	0,24	0,33	2556	12,0	30,67	85	2606

+ : Nos résultats

++ : Littérature.(36)

dans de nombreux cas, à l'impossibilité de connaître les valeurs absolues de δ avec une précision suffisante, en raison de la superposition des spectres du thiol et du solvant (hexaméthyl phosphoramidate par exemple).

La confrontation des valeurs $\Delta\delta_\infty$ relatives à plusieurs thiols en solution dans une même base (diméthylformamide par exemple)

Tableau XXIII

Figure 26 c

ne fait ressortir que de faibles variations : $\Delta\delta$ passe de 0,96 p.p.m. pour l'éthane thiol à 0,89 p.p.m. pour le propane thiol, mais les résultats ne semblent pas cohérents dans la série. Une comparaison des pentes des droites $\Delta\delta$ des différents thiols en fonction de $\Delta\delta$ du tertibutane thiol est plus satisfaisante;

Figure 19

car elle tient compte simultanément de l'ensemble des solvants. On constate que la pente diminue très légèrement dans l'ordre $\text{CH}_3\text{SH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} > n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SH} > i\text{-C}_3\text{H}_7\text{SH} > t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$, ce qui est l'ordre attendu en tenant compte des effets électroniques de R avec l'allongement de la chaîne.

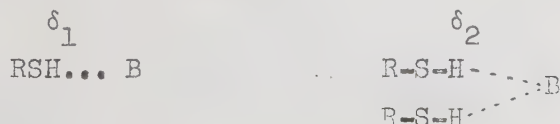
Cet ordre est d'ailleurs le même que celui des constantes de dissociation K, des pK_a et des constantes de Taft σ^* groupées dans le tableau XX

Tableau XX

La figure 23 a, b, qui représente $\Delta\delta_\infty$ et $\Delta\delta_{(c \neq 0,5)}$ dans trois solvants fortement basiques en fonction du nombre de liaisons G-C en α souligne la diminution de l'intensité des interactions SH-Base lorsque la ramification augmente.

4.2.1.3. - Paramètres caractéristiques de la complexation

Les protons engagés dans des complexes 1:1 ou 1:2... (RSH)... B sont caractérisés par des déplacements chimiques δ_{c_1} , δ_{c_2} qui ne peuvent être atteints directement par l'expérience :



Comme dans le cas de l'autoassociation (§ 4.1.3.3.), le déplacement chimique observé est une moyenne pondérée des déplacements chimiques de chaque espèce de proton présent à une concentration donnée. Le problème consiste donc en la détermination, à partir d'une courbe expérimentale $\delta = f(c)$ des paramètres suivants :

- Déplacement chimique réel du proton engagé dans le complexe RSH.... B ;
- Constante de l'équilibre $\text{RSH} + \text{B} \rightleftharpoons \text{RSH} \cdots \text{B}$;
- Des études en fonction de la température donnent ensuite accès à l'enthalpie de complexation $|\Delta H|$.

Dans le cas de liquides autoassociés, la séparation des deux phénomènes autoassociation et complexation complique le problème. Certains auteurs (170, 156) qui étudient des solutions binaires, supposent, en première approximation, l'additivité des deux effets. D'autres auteurs (67, 68, 69, 92...), par l'addition d'un solvant inerte, provoquent la désassociation des molécules de manière à séparer la complexation ; dans ce cas, on a affaire à des mélanges ternaires.

A. - Solutions binaires.

a. - Méthode de HUGGINS (96), G. MAVEL (170)
M. L. MARTIN (156)

Nous avons appliqué une méthode de calcul proposée par HUGGINS puis reprise par G. MAVEL et M. L. MARTIN, aux mélanges tertio-butane thiol-dioxane et éthane thiol-diméthylformamide.

En supposant en première approximation, l'additivité des phénomènes de désassociation et de complexation, nous avons déterminé, à partir des courbes expérimentales $\delta = f(c)$ relatives aux éthane, propane, isopropane, et tertio-butane thiols dans le cyclohexane et dans le diméthylformamide, les valeurs δ corrigées. Le déplacement chimique à l'état pur étant pris comme zéro arbitraire, on voit combien ces courbes sont proches les unes des autres

Figure 26 c

Par ailleurs, pour un même soluté, les formes des courbes obtenues dans différents solvants sont assez voisines. C'est pourquoi nous n'étudierons que quelques mélanges.

Figures 25c, 26 d

L'ajustement des courbes théoriques ainsi calculées et des courbes expérimentales de complexation corrigées de la désassociation conduit, dans les deux cas, à une constante K de l'ordre de 0,1. D'autre part, la concordance imparfaite entre courbes théoriques et expérimentales suggère que l'hypothèse de complexes 1:1 n'est peut-être pas suffisante. Des complexes entre deux molécules de thiol et une de solvant oxygéné sont susceptibles d'intervenir.

La faiblesse et l'imprécision de K entraîne une très grande erreur dans la détermination de $\Delta\delta_c$ caractéristique du proton engagé dans la complexation et en principe relié directement à l'intensité des liaisons formées. A partir de la relation :

$$\Delta\delta_c = \frac{(K + 1)}{K} \cdot \Delta\delta_\infty \quad (156)$$

on obtiendrait, pour les deux mélanges étudiés, des valeurs de $\Delta\delta_c$ de 5,9 et de 10,6 p.p.m.

b. - Méthode d'ABRAHAM, LAZLO (131)

Une équation de même type (limitée aux complexes 1:1) a été proposée par ABRAHAM (1) ; elle se présente sous une forme différente et le mode d'obtention des paramètres varie. Si, dans une solution diluée, une fraction p est sous forme de complexe, la constante de l'équilibre K peut s'écrire (66,131) :

$$K = \frac{p}{1 - p} \quad \text{où} \quad p = \frac{\Delta\nu_{\text{obs.}}}{\Delta\nu_c} = \frac{\nu_{\text{obs.}} - \nu_o}{\nu_c - \nu_o}$$

$$K = \frac{\Delta\nu_{\text{obs}}}{\Delta\nu_c - \Delta\nu_{\text{obs}}} \quad ; \quad \Delta\nu_c = \frac{K + 1}{K} \cdot \Delta\nu_{\text{obs.}}$$

ν_o représente la fréquence du soluté "libre", ν_c celle du complexe, ν_{obs} est le déplacement chimique observé à une température donnée.

Au lieu de construire comme précédemment les courbes théoriques (156) à ν_c et à ν_∞ constants, avec K variable, puis de comparer les courbes calculées et expérimentales, on détermine ν_c dans ce cas par extrapolation à 0°K de la variation de ν en fonction de la température. A cette température, toutes les molécules de soluté sont supposées complexées, et $\nu_{0^\circ\text{K}} \approx \nu_c$.

Appliquée au cas du mélange méthane thiol et éthanol

Figure 16 b

cette méthode nous a permis d'obtenir, pour K, des valeurs de l'ordre de 0,6 à température ambiante.

A partir des valeurs calculées à différentes températures ($K \neq 0,6$ à 320 °K et 1,2 à 200°K), nous avons déterminé l'ordre de grandeur de $|\Delta H|$: 0,8 kcal.mole⁻¹.

c. - Méthode de BELL (15)

Une méthode utilisée par BELL et coll. (15) consiste à déterminer une valeur de K pour chaque solution contenant c moles de soluté acide et a moles de "base" et où il se forme x moles de complexe : $A + C \rightleftharpoons X$

La constante K, en fraction molaire, est donnée par la relation :

$$K = \frac{x(a + c - x)}{(a - x)(c - x)} \quad \text{ou, si } a + c = 1, \quad K = \frac{x(1 - x)}{ac - x - x^2} \quad (1)$$

A dilution infinie (lorsque $c \rightarrow 0$) $K \rightarrow \frac{x}{c - x}$

$$\text{c'est-à-dire : } \frac{x}{c} = \frac{K}{1 + K}$$

or :

$$\delta = \left[\frac{c - x}{c} \right] \delta_c + \left[\frac{x}{c} \right] \delta_x$$

ou

$$\delta - \delta_c = \left[\frac{x}{c} \right] (\delta_x - \delta_c) \quad (2)$$

$$(\delta - \delta_c)_{c \rightarrow 0} = \frac{K}{K + 1} (\delta_x - \delta_c) \quad (3)$$

Avec les équations (1), (2), (3), on aboutit à :

$$K = \frac{1 - N}{N - 1 + M} = \frac{1 - N}{M - (1 - N)}$$

$$N = \frac{a(\delta - \delta_c)_{c \rightarrow 0}}{(\delta - \delta_c)}$$

$$M = \frac{c(\delta - \delta_c)}{(\delta - \delta_c)_{c \rightarrow 0}}$$

De l'ensemble, on peut tirer x, δ_x , K.

B. - Mélanges ternaires

De manière à mieux séparer les autoassociations éventuelles de la complexation, la plupart des auteurs (62, 92, 216, 18, 69...) utilisent des mélanges soluté-solvant dans un solvant "inerte", le plus souvent du tétrachlorure de carbone. En général, dans la préparation de telles solutions, la quantité de "donneur de proton A" est fixée, celle de "base B" est variable, et le solvant inerte est ajouté de manière à compléter le volume de solution totale à 1 000 cm³.

Nous verrons d'abord le cas général où les concentrations de B(C_b) et A(C_a) peuvent être sensiblement équivalentes (181), puis nous envisagerons les cas particuliers (216, 217, 67, 68, 69, 92, 221), pour lesquels C_b est très supérieur à C_a :



$$K_c = \frac{C_c}{(C_a - C_c)(C_b - C_c)} \quad (2)$$

C_c = concentration du complexe à l'équilibre

C_a = concentration de A (libre et complexé)

C_b = concentration de B (libre et complexé)

$$v_{\text{observé}} = \frac{C_c v_c}{C_a} + \left[\frac{C_a - C_c}{C_a} \right] v_a \quad (3)$$

$$C_c = \frac{v_{\text{obs}} - v_a}{v_c - v_a} C_a \quad (4)$$

$$C_c = \left[\frac{\Delta v_{\text{obs}}}{v_c - v_a} \right] C_a$$

$$K_c C_a C_b - K_c C_c (C_a + C_b - C_a) = C_c \quad (5)$$

$$C_b = \frac{1}{K_c} \left[\frac{v_{\text{obs}} - v_a}{v_c - v_a} \right] + \left[\frac{v_{\text{obs}} - v_a}{v_c - v_a} \right] (C_a + C_b - C_c)$$

$$\frac{C_b}{v_{obs} - v_a} = \frac{1}{K_c (v_c - v_a)} + \frac{1}{(v_c - v_a)} (C_a + C_b - C_c) \quad (6)$$

ou encore

$$\frac{C_b}{\Delta v_{obs}} = \frac{1}{K_c (v_c - v_a)} + \frac{1}{v_c - v_a} (C_a + C_b - C_c) \quad (6)$$

Cette équation comporte trois inconnues : K_c , v_c et C_c ; mais K_c étant déterminé, si C_c est connu (2), il reste à calculer v_c et C_c . Ces deux valeurs sont obtenues par simple itération, basée sur des approximations successives :

• On porte $\frac{C_b}{\Delta v_{obs}}$ en fonction de $(C_a + C_b)$; la pente de la droite obtenue donne $\frac{1}{v_c - v_a}$.

• L'équation (4) permet alors d'obtenir $C_c = \frac{\Delta v_{obs}}{v_c - v_a} C_a$.

• On trace ensuite $\frac{C_b}{\Delta v_{obs}} = f(C_a + C_b - C_c)$.

• La valeur de $\frac{1}{v_c - v_a}$ ainsi obtenue est reportée en (4) pour en déduire une nouvelle valeur de C_c .

On continue ce calcul jusqu'à l'obtention de valeurs $\frac{1}{v_c - v_a}$ convergentes.

L'ordonnée à l'origine = $\frac{1}{K_c (v_c - v_a)}$; on en déduit immédiatement K_c puis v_c .

Cas particuliers

Si $C_b \gg C_a$, l'équation (6) devient (6 b)

$$\frac{C_b}{\Delta v_{obs}} = \frac{C_b}{v_c - v_a} + \frac{1}{K_c (v_c - v_a)} \quad (6b)$$

où l'on reconnaît la forme d'équation utilisée par TAKAHASHI et coll. (216, 217, 165, 166) ainsi que HANNA et coll. (92),

ou encore celle de FOSTER et FYFE (67, 68, 69) :

$$\frac{\Delta\nu_{\text{obs}}}{c_b} + \Delta\nu_{\text{obs}} \cdot K_c = (\nu_c - \nu_a) K_c.$$

Nous avons suivi le comportement du déplacement chimique du proton de SH dans le mélange méthane-thiol CCl_4 (fraction molaire $c \approx 0,13$) dans l'hexaméthylphosphoramide.

Figure 24

Le méthane thiol a été choisi puisqu'étant le thiol "le plus acide", et l'hexaméthylphosphoramide, puisque solvant très fortement complexant. L'étude en fonction de la concentration et de la température nous a permis de déterminer, selon la méthode que nous venons d'exposer, les constantes d'équilibre à différentes températures et d'en déduire $|\Delta H|$. Nous avons ainsi obtenu :

T°K	K(en litres.mole ⁻¹)
333	0,102
303	0,119
273	0,178
243	0,263
223	0,362

$|\Delta H| \neq 1,58 \text{ Kcal. mole}^{-1}$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par exemple pour le benzène thiol dans le diméthyl formamide (166): K à 26°C $\neq 0,24 \text{ l.mole}^{-1}$ et $\Delta H \neq 1,8 \text{ Kcal.mole}^{-1}$.

L'autoassociation étant faible dans les thiols, nous avons tenté d'appliquer ce procédé de calcul à des mélanges binaires vers les hautes dilutions. Toutefois, les résultats que nous avons obtenus pour des mélanges isopropane thiol-diméthyl formamide, diméthyl sulfoxide, hexaméthylphosphoramide sont donnés sous toute réserve : on obtient, dans ces cas, les valeurs respectives de K de 0,27, 0,26 et 0,53.

En conclusion, ces tentatives pour déterminer des paramètres quantitatifs de la complexation dans les thiols ne permettent pas de comparaison précise à l'intérieur des séries en raison de la faiblesse des interactions mises en jeu dans tous les cas. Elles donnent les ordres de grandeur de K et de ΔH .

Nous remarquerons combien ces valeurs sont faibles comparées aux valeurs correspondantes des phénols et des alcools (par exemple, pour le mélange phénol-diméthylformamide, $K \approx 64$ litres.mole⁻¹ et $|\Delta H| = 6$ Kcal.mole⁻¹ (166)

4.2.1.4. - Comportement des déplacements chimiques de R dans RSH lors de la complexation.

Des variations notables, par effets intermoléculaires, des déplacements chimiques des protons en α de OH avaient été décelées dans les alcools (156).

Nous avons porté les déplacements chimiques des CH ou des CH₃ de thiols en fonction de la concentration ou de la température pour différents solvants.

Figures 28, 29

Comme on pouvait s'y attendre, ces protons ne subissent que de faibles perturbations. Seuls les solvants très basiques tels que le diméthylformamide ou l'hexaméthylphosphoramide produisent un léger déplacement.

Le comportement particulier des CH dans les solvants aromatiques traduit l'effet de cycle maintes fois signalé (81).

Figures 44, 45c

4.2.1.5. - Comportement des couplages $J_{\text{H-S-C-H}}$ et $J_{\text{H-S-C-C-H}}$ lors de la complexation.

Comme nous l'avons signalé (§ 3.2.), des variations des constantes de couplage par effet de solvant ont été observées dans certains cas.

A titre d'exemple, nous donnons dans plusieurs cas les constantes de couplage $J_{\text{H-S-C-H}}$ et $J_{\text{H-S-C-C-H}}$ en fonction de la concentration et de la température dans des solvants complexants.

Figure 30

Une légère variation n'apparaît que dans le mélange du thiol le plus acide CH_3SH avec un des solvants les plus basiques, le diméthylsulfoxyde.

Tableau XXV

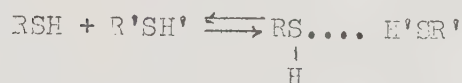
$\text{CH}_3\text{SH} + \text{DMSO} : J_{\text{CH-SH}}$

c_{SH}	$J_{\text{CH-SH}}$	c_{SH}	$J_{\text{CH-SH}}$	c_{SH}	$J_{\text{CH-SH}}$
1	7,45	0,49	7,52	0,15	7,20
0,91	7,35	0,45	7,50	0,03	7,15
0,58	7,50	0,36	7,50		

4.2.2. - Complexation $\text{R} - \underset{\text{H}}{\text{S}} \dots \text{H}'$ - "Basicité" des thiols

4.2.2.1. - Résultats

Afin de comparer l'aptitude des atomes de soufre à former des ponts d'hydrogène, nous avons étudié les équilibres de complexation :



L'ensemble des courbes δ_{SH} et δ_{CH} en fonction de la fraction molaire,

Figure 31 a, b.

donne l'ordre de complexation croissant :

tertio-butane thiol, propane thiol, isopropane thiol, éthane thiol,
méthane thiol, sulfure de méthyle, sulfure d'éthyle.

Dans le cas des thiols, ce classement paraît en contradiction avec celui qu'on attendait des effets électroniques de R et des degrés d'autoassociation. Outre les effets d'encombrement stérique probables, la complexité de

ces mélanges où se superposent sans qu'on puisse attribuer à chaque phénomène sa part respective -autoassociation, désassociation, complexation- suffit peut-être à justifier les divergences apparentes dans des phénomènes qui sont d'ailleurs de faible intensité.

Par contre, $\Delta\delta_\infty$ croît normalement des thiols aux sulfures. Cet accroissement des interactions des thiols aux thioéthers a aussi été observé au moyen des variations de fréquence et d'intensité de ν_{CD} de $CDCl_3$ dans le propane thiol et le sulfure de propyle (25).

Compte tenu des résultats antérieurs relatifs au proton du chloroforme utilisé comme sonde par M.L. MARTIN (156), puis G.L.A. MARTIN (153) et P. JOUVE (108), nous avons situé les thiols dans l'échelle de basicité ainsi établie.

Figure 32

4.2.2.2. - Etude quantitative des équilibres $RS \cdots \underset{H}{\underset{|}{H}} -$

A.- Par une méthode analogue à celle utilisée précédemment (§ 4.2.1.3. A.a), nous avons tenté de déterminer la constante K des équilibres du chloroforme dans les thioéthers et les thiols.

Figure 31 c,d,e.

Dans l'hypothèse de complexes 1 : 1, l'allure des courbes expérimentales $\delta = f(c)$ ne coïncide pas bien avec l'allure théorique qui pourrait, comme dans le cas des solvants oxygénés (114, 194, 31, 142, 192, 55), être en rapport avec la formation de complexes 1 : 2 avec le soufre. La constante ainsi obtenue serait de l'ordre de 0,1 à 0,5, dans les solutions chloroforme-thiol, et de 0,5 à 2 pour les mélanges chloroforme-thioéther. Ces valeurs sont donc faibles et en accord avec le faible pouvoir donneur d'électrons du soufre.

B.- Nous avons utilisé la méthode proposée par BELL et coll (4.2.1.3. A.c) pour la détermination des constantes d'équilibre relatives à chaque concentration de la solution chloroforme + sulfure d'éthyle. Nous avons ainsi obtenu :

c	K	c	K
0,1	2,2	0,3	2,8
0,2	3,6	0,4	3,5

La moyenne de ces valeurs nous conduit à une valeur de K voisine

4.3. - ECHANGES

Après avoir examiné la complexation du proton de SH sur l'oxygène et le soufre, nous nous intéresserons maintenant aux cas particuliers rencontrés dans les mélanges thiols-amines.

Nous avons vu que, dans le cas des amines tertiaires (ex. : triéthylamine), il peut y avoir complexation $RSH \cdots N \leftarrow$. Mais, lorsqu'une amine possède NH ou NH_2 , des phénomènes d'échanges peuvent apparaître entre les protons de SH et ceux de NH ou NH_2 . D'autre part, certaines amines sont susceptibles de provoquer des échanges $SH \cdots SH$ (§ 4.3.1.1. B).

Enfin nous examinerons sommairement d'autres types de mélanges ainsi que des composés polyfonctionnels à fonction thiol, susceptibles de présenter des phénomènes d'échanges.

4.3.1. - Résultats expérimentaux

4.3.1.1. - Solutions thiols-amines

Parmi les thiols aliphatiques que nous avons examinés, l'isopropane-thiol a un spectre particulièrement simple, les raies du doublet de SH étant, en général, bien séparées de celles de l'isopropyle ($J \neq 5,8$ Hz). Les bases azotées ont été choisies de types différents, soit par leur fonction chimique, soit à l'intérieur d'une même fonction, par la nature des substituants.

aliphatiques :	- primaires (allyl amine)
	- secondaires (diéthylamine)
	- tertiaires (triéthylamine)
cyclaniques :	- cyclopropyl et cyclohexyl amines
aromatiques :	- aniline et N-méthyl aniline
hétérocycliques :	- saturées (éthylène imine, pyrrolidine, pipéridine);
	- non saturées (pyridine).

A. - Déplacement chimique

Les amines aliphatiques et cyclaniques primaires et secondaires présentent dans tout le domaine de concentration une raie unique de position intermédiaire entre celle des raies SH et NH dans les produits purs.

Figure 35 a,b,c.

La comparaison des spectres du méthane thiol et du mélange méthane thiol-allyl amine montre que la structure AB_3 du méthane thiol disparaît dans le second cas

pour faire place à une raie CH_3 et une raie SH-NH (sauf dans le cas du mélange gazeux).

Figure 34

• Les éthylène imine, pyrrolidine et piperidine se comportent de la même manière.

Figure 35 a

On note, dans tous ces cas, que le déplacement chimique des groupements CH_3 , CH_2 ou CH du thiol ou de l'amine ne sont pas affectés d'une manière sensible,

Figures 36, 37

ce qui prouve qu'il s'agit d'échanges simples et non de réactions. Nous n'avons observé l'apparition de nouvelles raies que dans le cas de l'éthylène imine (§ 4.3.2.1.).

La figure 35 traduit la variation du déplacement chimique de la raie unique SH-NH en fonction de la concentration. Par ailleurs, cette raie reste unique dans le domaine de température étudié ($213-313^\circ\text{K}$) et se déplace vers les champs faibles quand la température décroît.

Figure 38 a,b.

Cette variation peut aller jusqu'à quelques p.p.m., selon la nature et la concentration des constituants en présence.

Figure 38 c,d.

La forme particulière des courbes $\delta = f(c)$ (fig. 35d) se retrouve dans les études en fonction de la température, mais plus accentuée.

Figure 38 e

Remarque : Nous avons souvent constaté qu'en fonction du temps, la raie d'échange se déplace vers les champs faibles. Mais l'étude systématique de cet

effet ne nous a pas permis d'en tirer des conclusions quantitatives certaines.

• Nous avons examiné (§ 4.2.) le comportement de la raie SH pour les amines tertiaires et la pyridine

Figure 39 a,b.

• Quant aux amines aromatiques primaires et secondaires, leur comportement est différent : les deux raies SH et NH restent distinctes, quelle que soit la concentration du mélange et ne coalescent pas, même à 353°K. Les variations des deux déplacements chimiques (par rapport au T. M. S. externe, avec la correction correspondante de susceptibilité) sont données figure 39 c,d.

Figure 39 c,d.

Le proton de SH et celui de NH se déplacent vers les champs forts, au fur et à mesure que la concentration en aromatique augmente. Le manque de données sur la variation des susceptibilités magnétiques en fonction de la température ne permet pas la détermination précise (166) de δ_{SH} et $\delta_{NH} = f(T)$.

B. - Couplage spin-spin

• Dans le cas des amines aliphatiques, cyclaniques, hétérocycliques primaires et secondaires, les couplages $J_{H-S-C-H}$ et $J_{H-S-C-C-H}$ sont supprimés par échange dans tout le domaine de concentration ;

Figure 40 a, b... i.

l'abaissement de la température à 220°K ne semble pas le faire réapparaître.

• L'aniline et la pyridine ne modifient pas d'une manière sensible le couplage $J_{H-C-S-H}$ qui reste égal à celui du thiol pur.

Figure 40 l, m.

• Quant à la triéthylamine et à la N-méthyl aniline, compte tenu des imprécisions liées à certaines mesures, elles induisent une variation apparente de couplage avec passage par un minimum (nul ou non nul) pour des fractions molaires en thiol de l'ordre de 0,5 à 0,7).

Figure 40 k, n.

Lors de mesures de J à plusieurs concentrations en fonction de la température, nous avons décelé nettement une influence du temps, ce qui peut justifier la contradiction apparente entre certains de nos résultats. Le couplage apparent peut ainsi passer en 24 heures de 6 Hz environ à une valeur non mesurable dans des mélanges de N-méthyl aniline et d'isopropane thiol (c de l'ordre de 0,7 à 0,9). En abaissant la température à 223°K, ce couplage réapparaît. Les mesures faites simultanément sur plusieurs solutions (c = 0,53 ; 0,63 ; 0,71 ; 0,82) en fonction de la température (253°K-303°K) pendant un temps total de l'ordre de 12 heures, font apparaître, surtout pour la fraction molaire 0,53, une compétition entre les facteurs temps et température (fig. 41 d) (on notera que ces mesures ont été faites au refroidissement, à partir de la température ambiante.).

Pour éliminer au maximum le facteur temps, nous avons suivi le plus rapidement possible la variation de $J_{H-S-C-H}$ dans le mélange isopropane thiol-N-méthyl aniline (c = 0,53) en fonction de la température de 223°K à 303°K au réchauffement.

Figure 41 e

L'allure de la courbe ainsi obtenue nous paraît exprimer qualitativement le phénomène : la distance entre les deux composantes du doublet de SH diminue à partir de 263°K, et celles-ci coalescent vers 243°K. Cependant, on n'observe pas d'échange SH-NH en augmentant la température jusqu'à 353°K.

C. - Largeur des raies SH, NH, SH-NH : $\Delta\nu_{1/2}$

o La raie unique SH-NH des mélanges thiols-amines aliphatiques, cyclaniques, hétérocycliques primaires et secondaires (sauf l'éthylène imine) présente une largeur à mi-hauteur pratiquement constante (de l'ordre de 0,5 à 1 ou 2 Hz).

Figure 40 a'..e' g' h'

Cette raie est donc fine, mais en abaissant la température, on observe souvent un élargissement de la raie d'échange : $\Delta\nu_{1/2}$ peut ainsi passer de 0,5 à 5-10 Hz.

o Dans le cas de la triéthylamine et de la N-méthyl aniline, nous avons vu (§ 4.3.1.1. B) que les composantes SH s'élargissent pour certaines concentrations, pour donner une raie unique (de largeur $\Delta\nu_{1/2} \neq 14$ Hz dans les exemples envisagés).

• Quant à la raie NH de la N-méthyl aniline et de l'aniline, sa largeur $\Delta\nu_{1/2}$ varie de 1 à une dizaine d'Hz avec minimum dans un certain domaine de concentration

Figure 40 m', n', o'.

Nous donnons également les résultats obtenus en fonction de la température

Figure 41 a', ... e'.

pour lesquels nous nous sommes heurté aux variations en fonction du temps signalées plus haut (4.3.1.1. B). Nous noterons que, si la largeur des raies SH et NH augmente en fonction de la température, nous n'avons pas observé, à 353°K, de phénomène de coalescence entre SH et NH.

4.3.1.2. - Echanges dans les solutions de thiols. Composés polyfonctionnels dont l'une des fonctions est SH.

Nous avons rassemblé dans le tableau XXVI l'ensemble des différentes solutions binaires de thiols étudiées de manière moins précise, et dans lesquelles le solvant possède un proton échangeable. Parallèlement, nous avons tenté de voir si des échanges intramoléculaires entre diverses fonctions chimiques étaient susceptibles d'intervenir.

Tableau XXVI

En raison de leur importance biologique, nous reviendrons sur les échanges SH-NH dans des composés purs bifonctionnels; puis nous envisagerons le cas du proton de OH de l'eau, des alcools, des phénols et, enfin, de divers protons tels que ceux des autres thiols, des acides, des amides...

A. - Echanges SH-NH

Les résultats obtenus pour divers autres thiols et amines sont analogues à ceux que nous venons d'étudier. Quant aux composés purs renfermant à la fois les fonctions SH et NH (et parfois COOH), ils sont solides pour la plupart, et difficiles à examiner en R. M. N. : ou ils se décomposent lors de la fusion, ou bien ils ne sont solubles que dans l'eau (pénicillamine, cystéine, cystéamine, glutathion, méthionine). Compte tenu de la complexité des spectres qui rend l'analyse difficile, ces résultats ne sont pas utilisables.

B. - Echanges SH-OH

a. - Cas des solutions "aqueuses"

Des traces d'eau (miscibilité très faible § 1.3.) ne provoquent pas la coalescence des raies SH-OH.

b. - Cas des solutions alcooliques

Outre les variations des déplacements chimiques δ_{SH} et δ_{OH} vers les champs faibles (fig. 15) et la constance de la valeur $J_{H-C-S-H}$ (§4.2.1.5) lorsque la concentration de C_2H_5OH augmente, il faut noter l'apparition d'échanges entre molécules d'alcool. Pour une concentration en thiol de l'ordre de 5 à 10%, la raie OH de C_2H_5OH est unique. Ce passage de la structure fine de OH à une raie unique induit par la présence de thiol correspond au même type d'échange OH-OH que provoque une impureté acide.

c. - Cas des solutions phénoliques

Dans le cas des phénols, lorsque la fraction molaire en OH augmente, on note le déplacement de δ_{SH} vers les champs forts, et de δ_{OH} vers les champs faibles ($\delta_{\infty OH} \neq 6$ p.p.m. ; $\delta_{\infty SH} \neq 1,35$ p.p.m.) lié à un effet du cycle. Comme pour les alcools (fig. 16) un accroissement de la température déplace les raies SH et OH vers les champs forts ; l'effet est important pour OH, faible pour SH. Mais, quelle que soit la température ou la concentration du mélange, nous n'avons pu mettre en évidence des échanges de type SH-OH. Nous pensons que ce type d'échange signalé par KHADE (116) se produit plutôt dans un mélange ternaire plus basique ; c'est ce que semble indiquer la modification spectrale que nous avons observée par addition de faibles quantités de pipéridine.

Nous signalerons que, dans le cas de mélanges eau-alcool-thiol, les raies OH (eau-alcool) et SH restent distinctes.

d. - Etude du mercapto-2-ethanol

En raison de la présence simultanée des protons de SH et de OH, nous avons examiné le comportement du mercapto-2-éthanol ($OH-CH_2-CH_2-SH$). L'ensemble des spectres permet d'observer :

Figures 42, 43

• une raie OH unique, une raie SH unique, une structure CH_2-CH_2 pour le produit "pur" sans distillation préalable, à température ambiante (spectre 42-I).

TABLEAU XXVI

R C H'. — R' H'

THIOLS SOLVANTS R =		CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	CH ₃ CH ₂ CH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -CH ₂	raies	COMPOSES MULTI-FONCTIONNELS
SH —	CH ₃ SH	+							SH — SH distinctes	CH ₃ -CH-CH ₂ -SH SH
	C ₂ H ₅ SH		+	+						
	C ₃ H ₇ SH		+	+	+					
	(CH ₃) ₂ CH-SH			+	+	+				
	(CH ₃) ₃ C-SH				+	+	+	+		
	C ₆ H ₅ SH					+	+	+		
	C ₆ H ₅ CH ₂ SH					+	+	+		
SH — OH	HOH	+			+	+			SH — OH distinctes	CH ₂ -CH ₂ OH SH
	C ₂ H ₅ OH	+			+	+				
	C ₂ H ₅ OH + HOH					+				
					+	+				
						+				
SH — COOH	CH ₃ COOH					+			SH — COOH distinctes	CH ₂ -CH ₂ SH COOH
	CCl ₃ COOH					+				
	Cl ₂ CH-COOH					+				

• L'apparition successive par refroidissement (spectre 42-II, spectre 43-IV) ou par distillation (spectre 42-III) des couplages J_{CH_2-OH} et J_{CH_2-SH} .

• L'apparition nette des couplages J_{CH_2-OH} et J_{CH_2-SH} par dilution du produit dans le tétrachlorure de carbone (spectre 43-V).

• La coalescence des raies SH, NH, OH par addition d'une faible quantité de pipéridine (<5 %) dans la solution de mercapto-éthanol très diluée dans CCl_4 (spectre 43-VI).

Il semble donc que, dans le produit "pur", il y ait échange rapide intermoléculaire SH-SH et OH-OH éventuellement influencé par une impureté du produit. Ces échanges sont ralentis par purification du produit, ou par refroidissement, ou par dilution dans un solvant inerte. On note que la structure de J_{CH_2-OH} apparaît avant celle de J_{CH_2-SH} (spectres 42-II et III) et que le ralentissement des vitesses d'échange par dilution dans un solvant inerte est très efficace (spectre 43-V). Pour ce dernier phénomène, il y a simultanément modification du pH du milieu et séparation accrue des molécules par le solvant.

L'introduction de NH (pipéridine $K_b \neq 1,6 \cdot 10^{-3}$) fait apparaître la coalescence des raies SH et OH alors que celles-ci étaient distinctes dans les autres cas envisagés, comme pour les solutions binaires alcool-thiol. (fig.15) Dans le cas étudié où l'amine présente un proton échangeable, celui-ci participe au phénomène. On notera que, d'une étude du mercapto-éthanol en milieu aqueux, KREEVOY (122) avait conclu à une catalyse de l'échange par un milieu basique.

C. - Solutions diverses : acides, amides, autres thiols.

Dans toutes ces solutions, nous avons observé des raies séparées pour SH et -H ; leur position varie en fonction de la constitution du mélange et de la température. C'est ainsi que les acides $RCOOH$ sont désassociés par les thiols, alors que le proton de SH est peu perturbé dans les acides carboxyliques.

En résumé, selon les molécules en présence, il y a séparément ou simultanément :

• des phénomènes de complexation du proton de SH sur l'hétéroatome du solvant ou du proton du solvant sur le soufre de SH (-SH, -NH, $CONH_2$, $COOH$, -OH ...etc. § 4.2.).

• des phénomènes d'échanges plus ou moins rapides, soit intra, soit intermoléculaires entre molécules de même nature (SH-SH, OH-OH), ou de nature différente (SH-NH).

4.3.2. - Discussion des résultats

Pour l'ensemble de ces résultats, nous discuterons la nature des phénomènes qu'ils traduisent, puis nous essaierons de les relier à quelques propriétés physico-chimiques des mélanges thiols-amines.

4.3.2.1. - Nature des effets intermoléculaires observés

• Les amines aliphatiques, cyclaniques, hétérocycliques primaires ou secondaires fournissent un exemple typique "d'échange rapide" entre les protons portés respectivement par le soufre et l'azote.

Dans le seul cas de l'éthylène imine, nous pensons qu'en plus de cet échange il peut y avoir (134), du fait de la fragilité du cycle à trois atomes, une réaction procédant par ouverture du cycle :



avec, en outre, la possibilité d'une interaction du thiol avec l' amino sulfure (43).

Dans tous les cas, le déplacement vers les champs faibles de la raie unique SH-NH lorsque la température décroît, traduit un accroissement de la complexation ; toutefois, en aucun cas le ralentissement des échanges n'a été suffisant pour faire cesser la coalescence des raies SH et NH.

• Les phénomènes mis en jeu dans les mélanges RSH + triéthylamine ou pyridine sont complexes. Le minimum de la courbe $\delta = f(c)$

Figure 39 a,b.

est peu prononcé, et il est difficile de conclure ou non à une tendance à l'ionisation : $\text{RSH} + \text{B} \rightarrow \text{RS}^- + \text{BH}^+$. Dans le cas de la triéthylamine, il y a vraisemblablement de forts empêchements stériques à la liaison hydrogène ; en outre, dans un certain domaine de concentration, l'élargissement de la raie SH traduit des phénomènes "d'échange lent" SH-SH (fig. 40 k). Par ailleurs, un effet de cycle intermoléculaire peut être introduit par la pyridine.

• Dans le cas de l'aniline, nous n'avons pas observé d'échange SH-NH. Cependant, la variation de la largeur de la raie NH_2 indique sans doute l'apparition d'échange lent NH.... NH

Figure 40 m'

Quant aux déplacements chimiques des protons de SH et de NH

Figure 39 c,d.

ils traduisent la superposition de phénomènes différents (81) :

effet de cycle intermoléculaire
autoassociations SH.... SH et NH.... NH
effet de cycle sur SH
liaisons intermoléculaires SH.... NH

Ces déplacements représentés sur les figures 39 c, 39 d indiquent une prédominance des effets de cycle. Lorsque la concentration en aniline augmente,

Figures 39, 44, 45 c

les raies CH_3 , CH et SH du thiol sont fortement déplacées vers les champs forts par effet de cycle. De même, la création simultanée d'effets de cycle dans l'aniline se traduit par un déplacement vers les champs forts de la raie de NH.

Nous retrouvons cette même complexité avec la N-méthyl aniline. De plus, l'élargissement des raies SH et NH en fonction de la concentration, de la température et du temps traduisent une accélération des échanges SH-SH et NH-NH sans que l'on atteigne, dans les conditions envisagées, une coalescence SH-NH.

Il est à noter que les élargissements observés en fonction du temps sont probablement imputables à une augmentation de la vitesse d'échange par trace d'impureté.

4.3.2.2. - Relations avec quelques données physico-chimiques

Les phénomènes que nous avons présentés sont à rapprocher de ceux observés dans le benzène thiol par SHEINBLATT (208) et le mercapto-éthanol par KREEVOY (122), où le pH du milieu semble jouer un rôle prépondérant, bien qu'il ne s'agisse pas de mélanges thiol-amine.

En collaboration avec N. BELLAVITA (149), nous avons tenté de relier nos résultats R. M. N. sur les solutions thiols-amines à quelques données physico-chimiques.

La basicité, liée au degré de substitution de l'amine, à la possibilité de résonance électronique du doublet de l'azote, varie, pour les amines

étudiées, dans l'ordre suivant :

Valeurs de K_b

Pipéridine : 10^{-3} ; Pyrrolidine : $1,6 \cdot 10^{-3}$; Diéthylamine $9,5 \cdot 10^{-4}$;
Cyclohexylamine, triéthylamine : $4,4 \cdot 10^{-4}$; Allylamine : $0,57 \cdot 10^{-4}$;
Pyridine : $1,7 \cdot 10^{-9}$; N-méthyl aniline : $7,1 \cdot 10^{-10}$; Aniline : $3,8 \cdot 10^{-10}$.

Nous constatons que, avec les amines aliphatiques, cyclaniques, hétérocycliques primaires ou secondaires de basicité relativement élevée ($K_b \neq 10^{-3}, 10^{-4}$), il y a "échange rapide" ($\tau \ll 5 \cdot 10^{-3}$ sec.) entre les protons de SH et de NH. Cet échange est trop rapide pour permettre une mesure précise des vitesses d'échange ; il ne nous a pas été possible d'établir ainsi une relation quantitative entre vitesse d'échange et pK.

Dans le cas des anilines, le ralentissement de l'échange SH-NH coïncide avec la diminution notable de la basicité liée à une delocalisation des électrons de l'azote ($K_b \neq 10^{-10}$). Dans le cas de la N-méthyl aniline par exemple, les phénomènes observés indiquent que les durées de vie peuvent être de l'ordre de la durée de vie critique. On remarquera que les échanges semblent plus rapides dans la N-méthyl aniline que dans l'aniline.

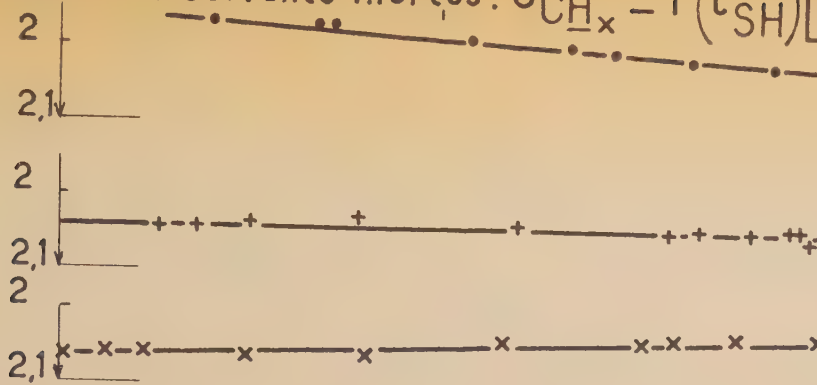
Quant au ralentissement de l'échange SH-SH observé en passant de la triéthylamine à la pyridine, il va de pair avec une diminution de la basicité (K_b varie de 10^{-4} à 10^{-9}).

En résumé, il semble qu'un milieu "acide" ne permette pas l'échange du proton de SH (SH-SH, SH-OH, SH-NH), alors qu'un milieu "basique" favorise ces mêmes échanges.

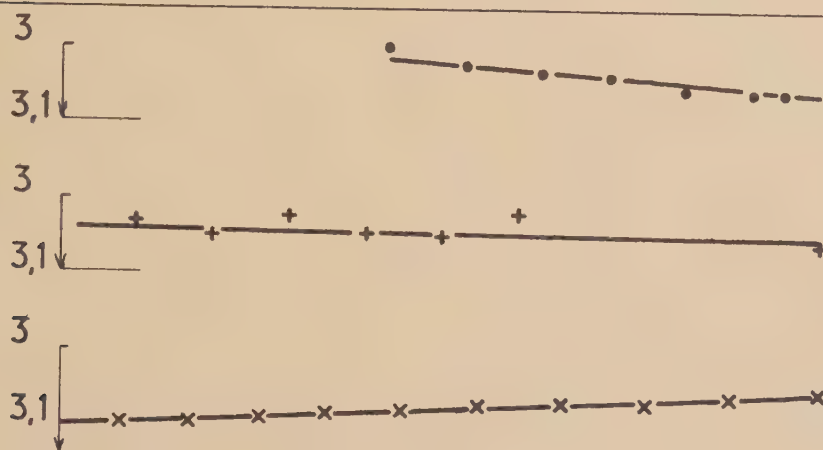
En ce qui concerne les mécanismes possibles d'échange, on ne peut, malheureusement, proposer que des hypothèses -calquées d'ailleurs sur celles qui ont été envisagées dans le cas des alcools (102, 231)-.

RCH_xSH dans les solvants inertes: $\delta_{CH_x} = f(c_{SH})$ Fig.9

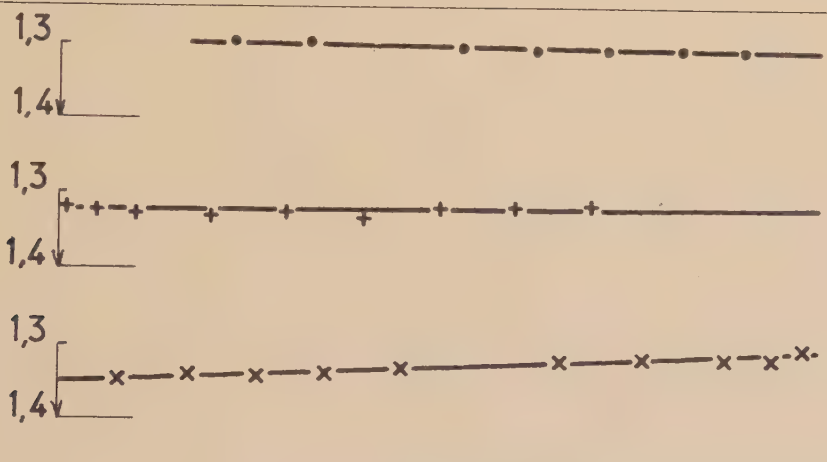
• C₆H₁₂
 + CCl₄
 x CHCl₃



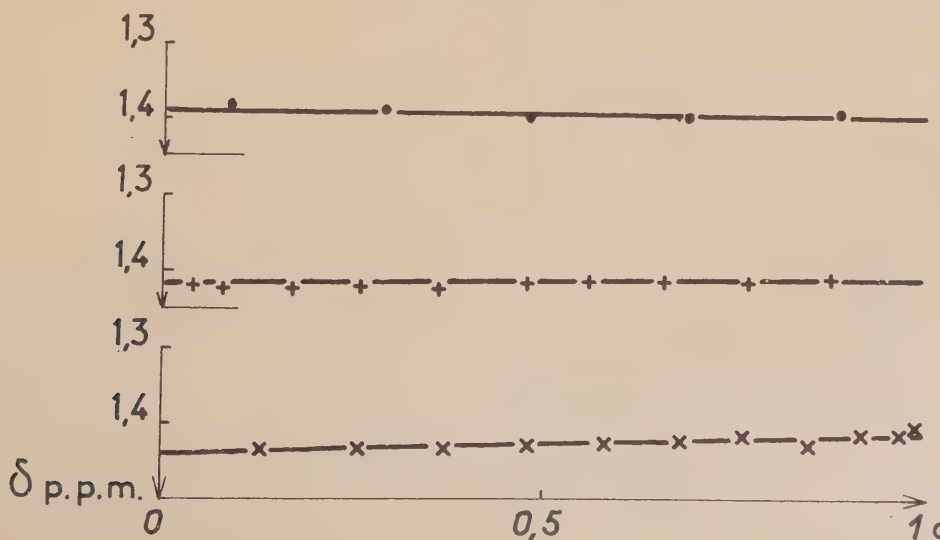
CH₃-SH



CH₃-CH₂-SH
CH₃



CH₃-CH₂-SH
CH₃



CH₃-C-SH
CH₃
CH₃

δ p.p.m.

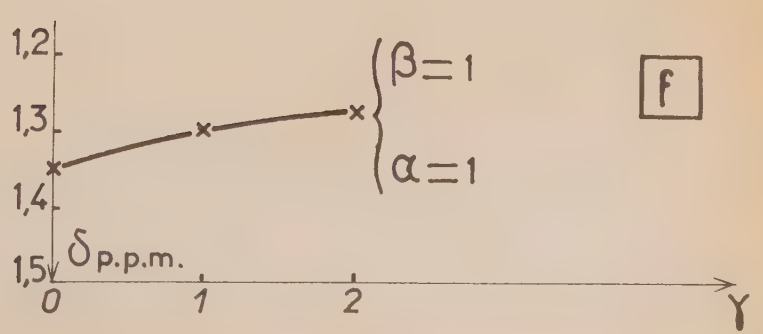
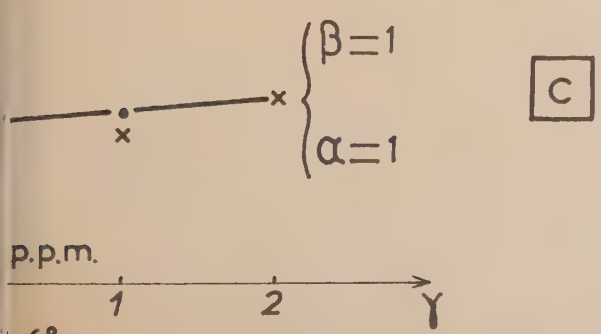
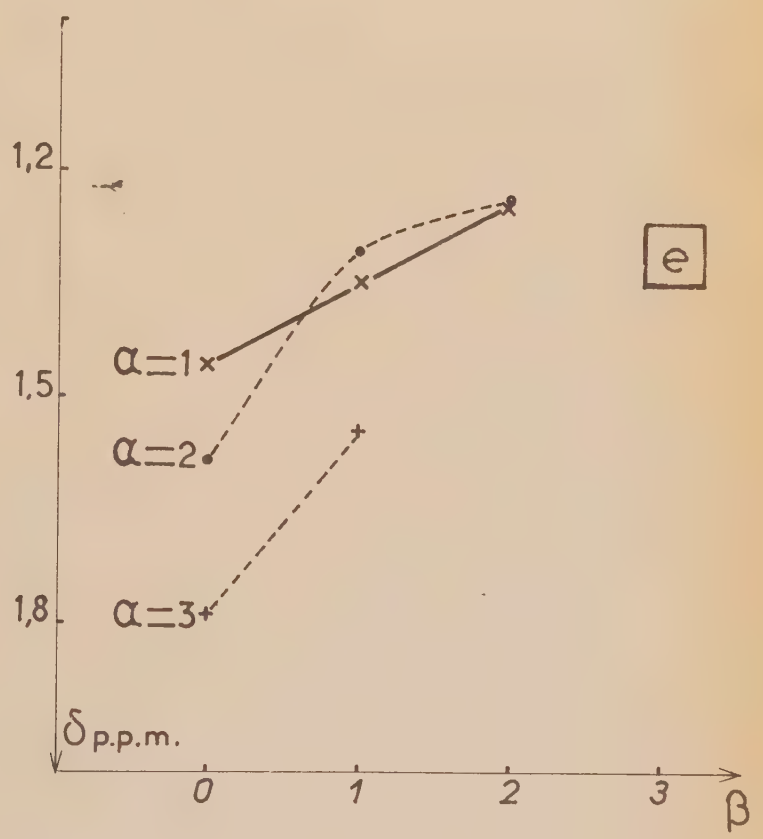
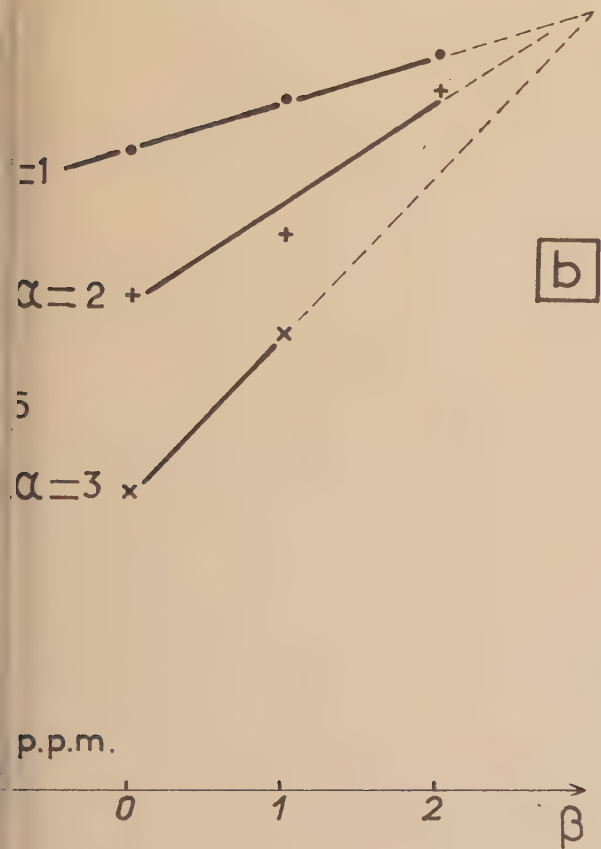
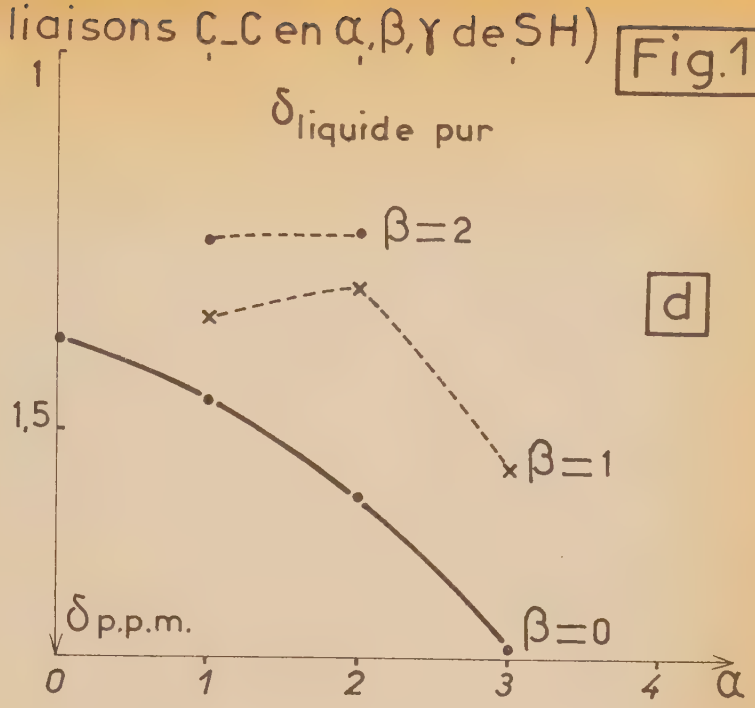
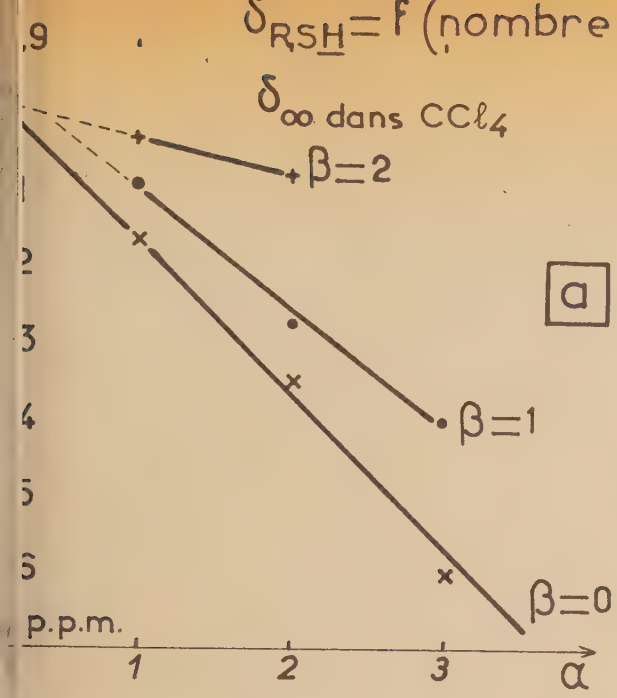
0

0,5

1 c=fraction molaire

$\delta_{RSH} = f(\text{nombre de liaisons } \dot{C}-C \text{ en } \alpha, \beta, \gamma \text{ de } SH)$

Fig.10



$$\delta_{RSH_{\text{gaz}}} = f(\text{charges } S^-, H^+)$$

H^+



0,64
0,63
0,62

1,25 1,30 1,35 S^-



$$\delta_{RSH_{\text{gaz}}} = f(\text{Charge sur } H^+)$$

$$\delta_{RSH_{\text{gaz}}} = f(\text{Charge sur } S^-)$$

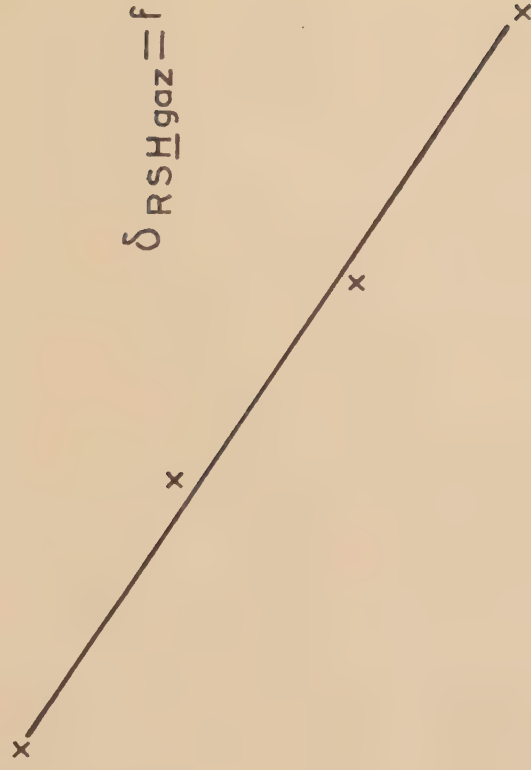
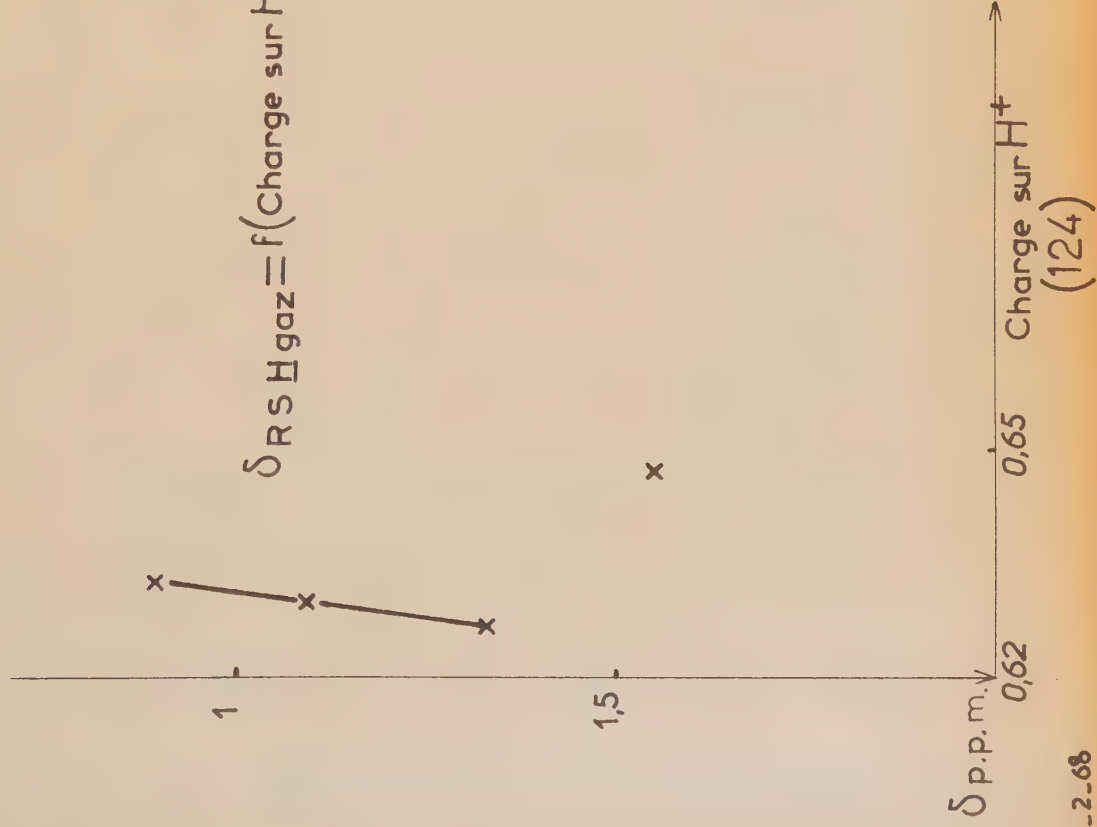
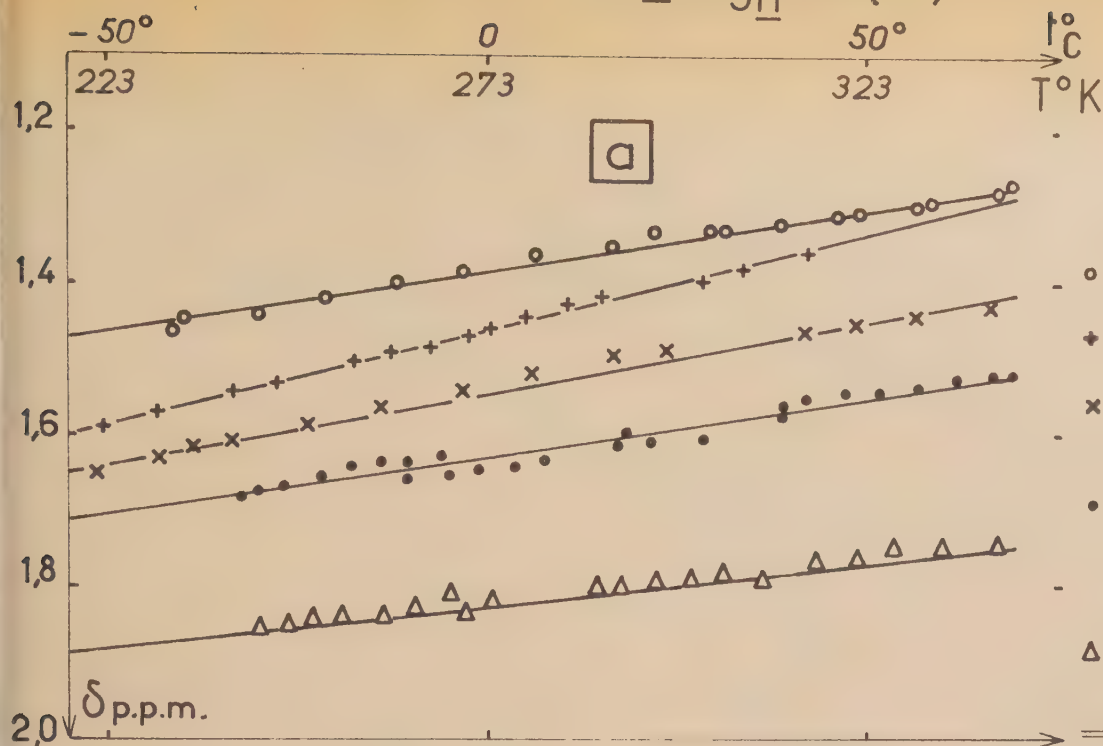


Fig.11

Fig.13

$$RSH: \delta_{SH} = f(T^\circ)$$



$$\delta_{SH} = f(T^\circ)$$

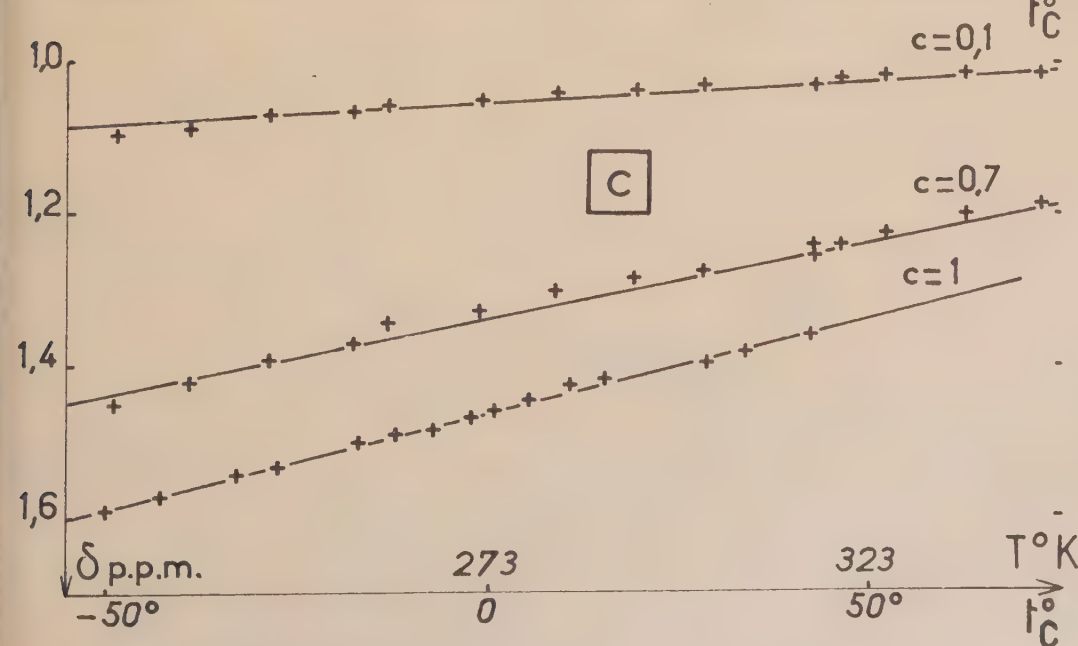
- $\circ$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$
- $+$ $\text{CH}_3\text{-SH}$
- $\times$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$
- $\cdot$ $\text{CH}_3\text{>CH-SH}$
- Δ $\text{CH}_3\text{>C-SH}$

$$\Delta\delta_{\text{p.p.m.}} = \delta(218^\circ) - \delta(T^\circ\text{K})$$

Graph (b) shows the difference in chemical shift $\Delta\delta$ in p.p.m. versus temperature T in $^\circ\text{K}$. The y-axis ranges from 0 to 0.4 p.p.m. The x-axis ranges from 0 to 300 $^\circ\text{K}$. Five data series are plotted, all showing a linear increase in $\Delta\delta$ as temperature increases. The series are:

$$\Delta\delta = f(T^\circ)$$

- — $\text{CH}_3\text{-SH}$
- --- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$
- - - - $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$
- — $\text{CH}_3\text{>CH-SH}$
- --- $\text{CH}_3\text{>C-SH}$

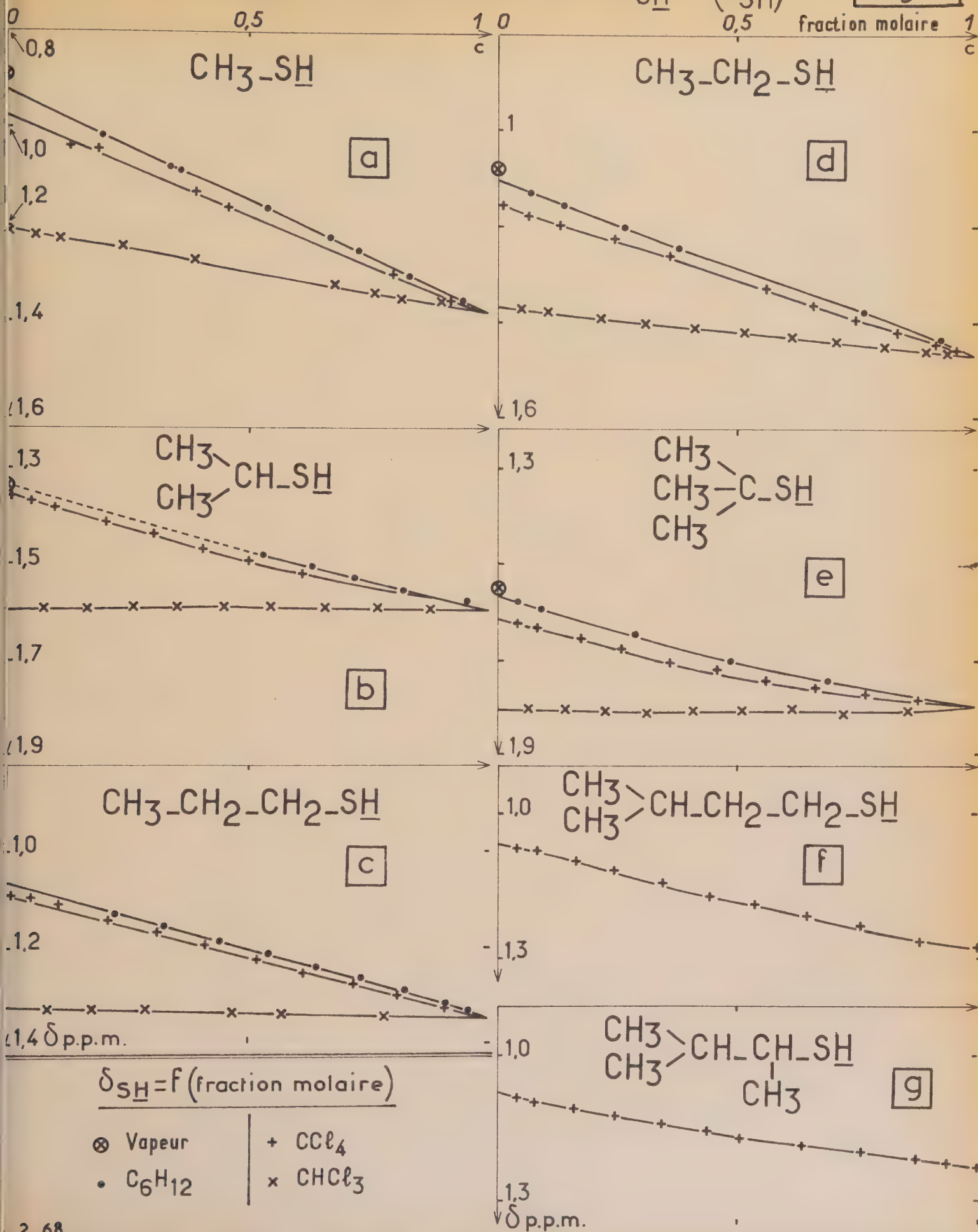


$$\delta_{SH} = f(T^\circ)$$

$\text{CH}_3\text{-SH}$ dans CCl_4

RSH dans les solvants inertes: $\delta_{SH} = f(c_{SH})$

Fig.14



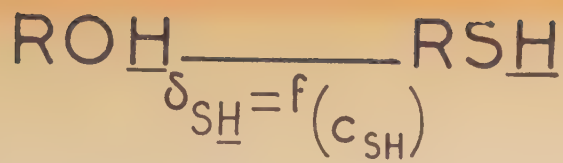
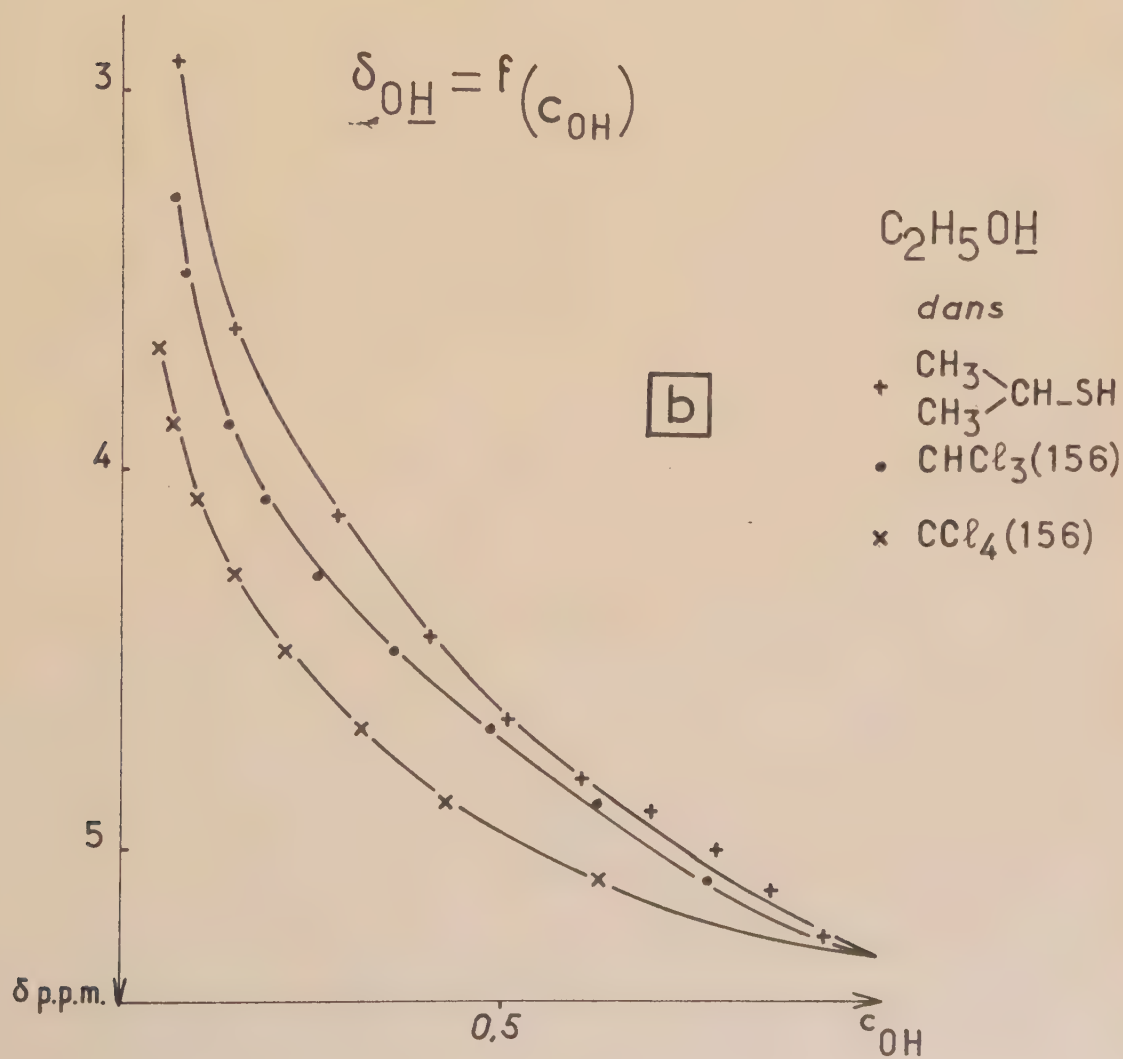
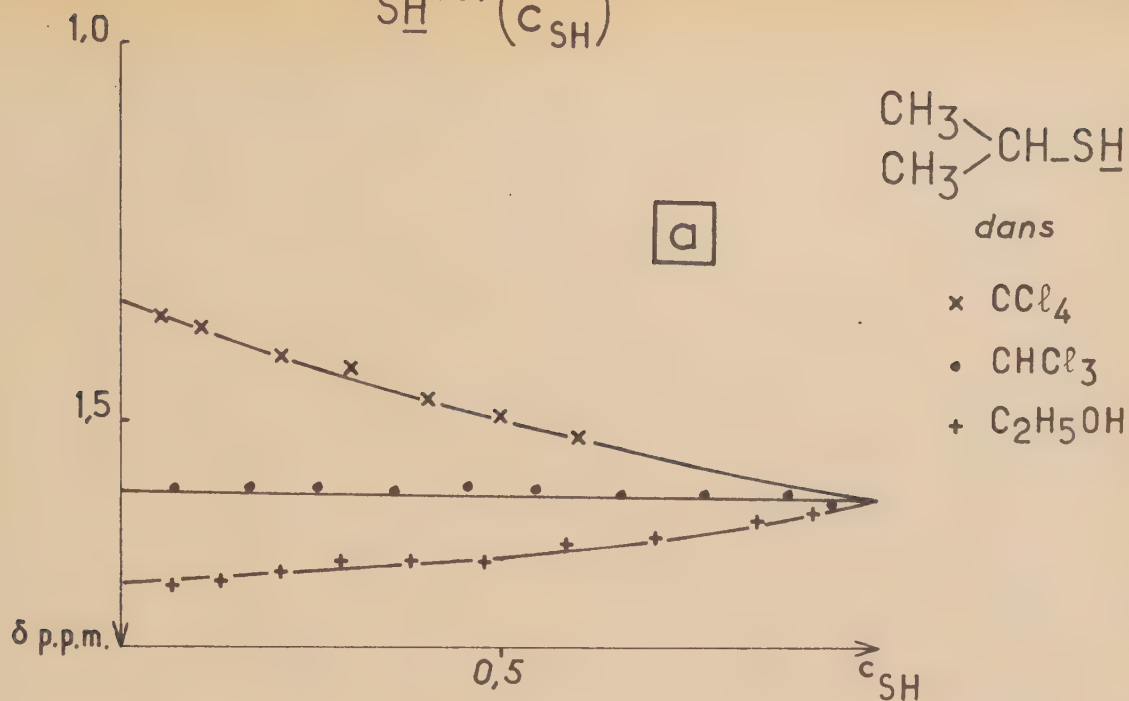
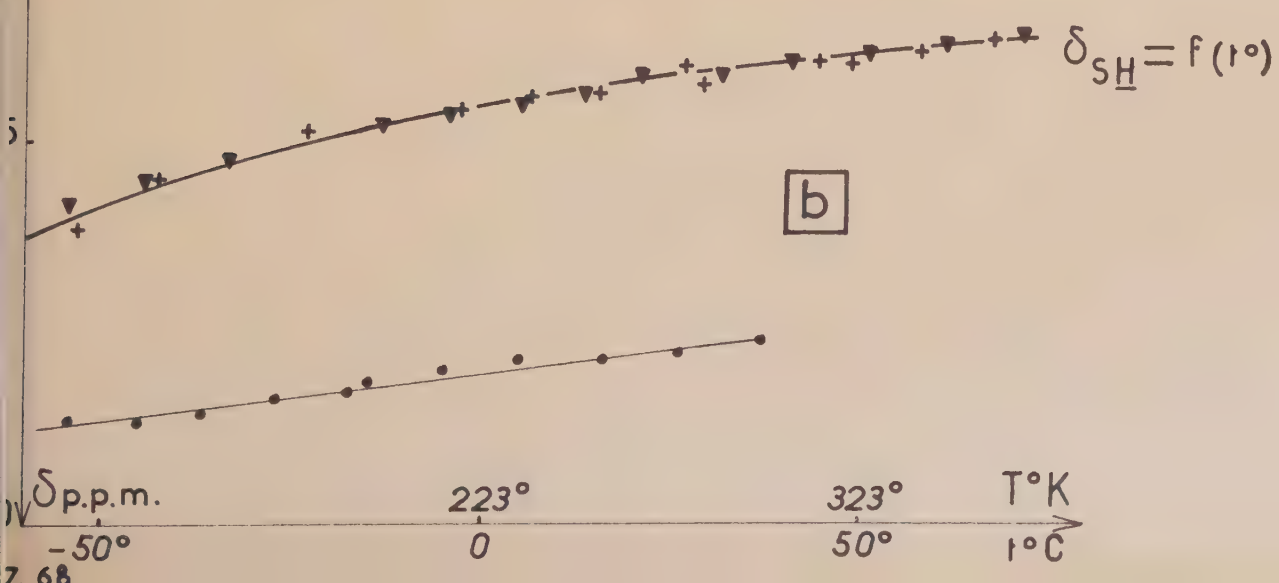
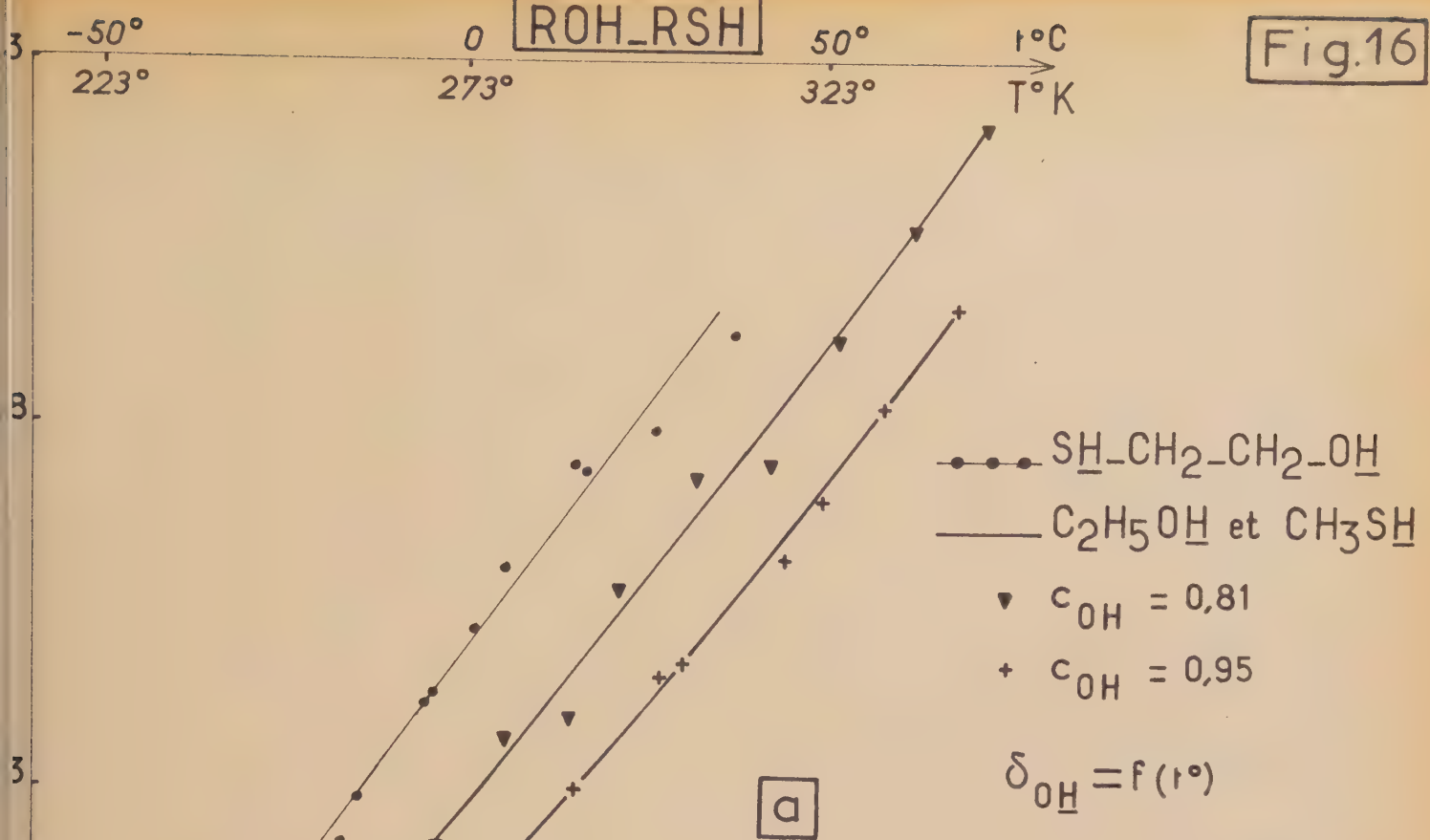


Fig.15

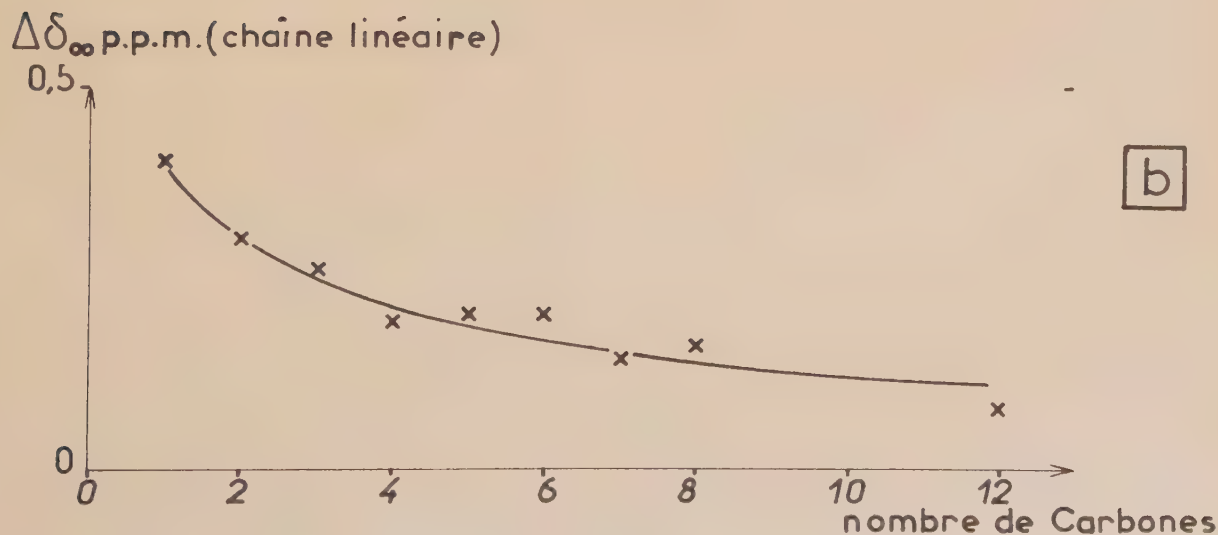
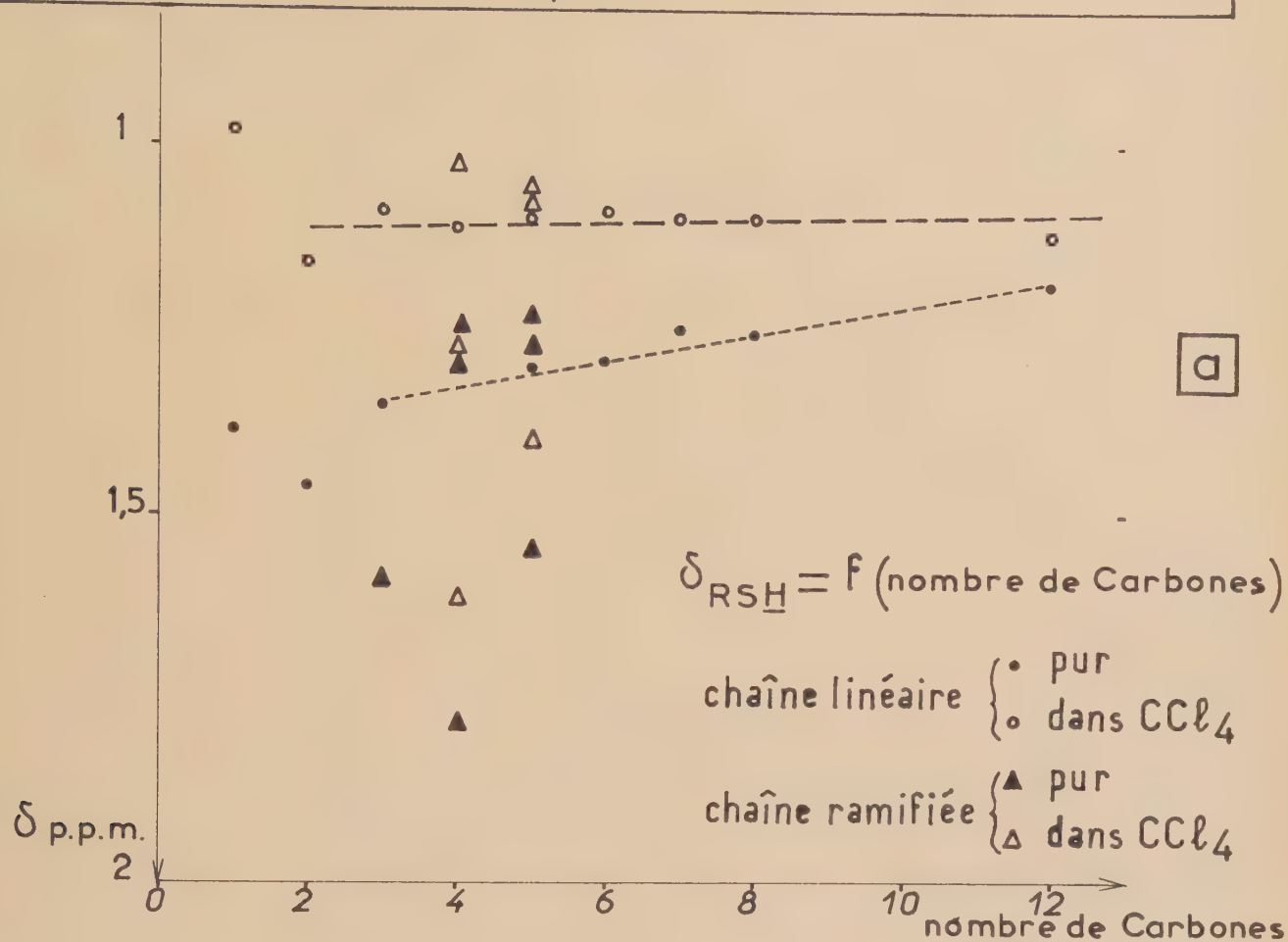




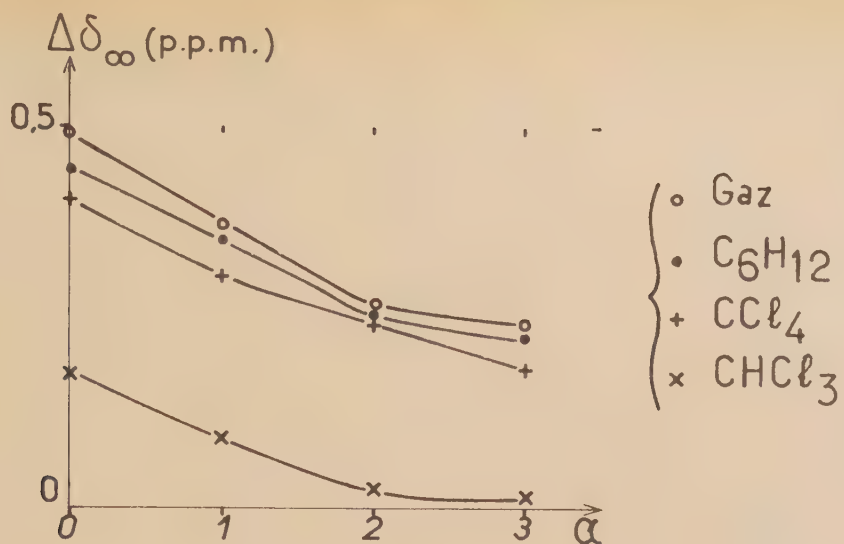
RSH pur et dilué dans CCl₄

Fig.17

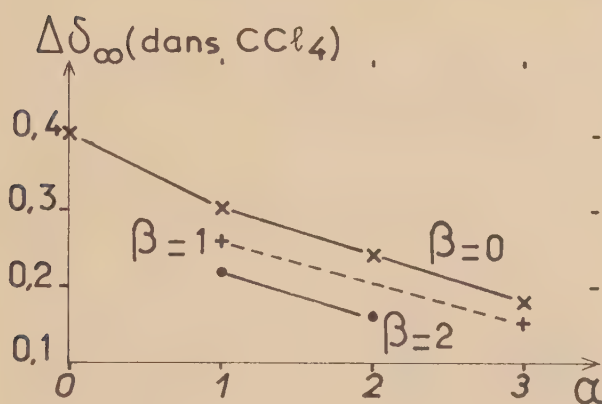
$$\delta_{SH}; \Delta\delta_{\infty} = \delta_{pur} - \delta_{\infty CCl_4} = f(\text{nombre d'atomes de carbone})$$



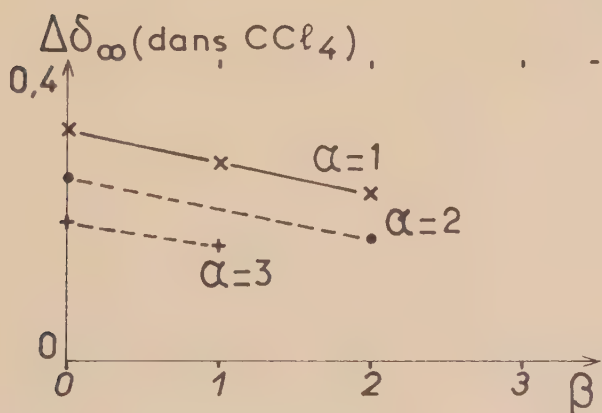
$\Delta\delta_{\infty RSH} = f(\text{nombre de liaisons C-C en } \alpha, \beta, \gamma \text{ de SH})$ Fig.18



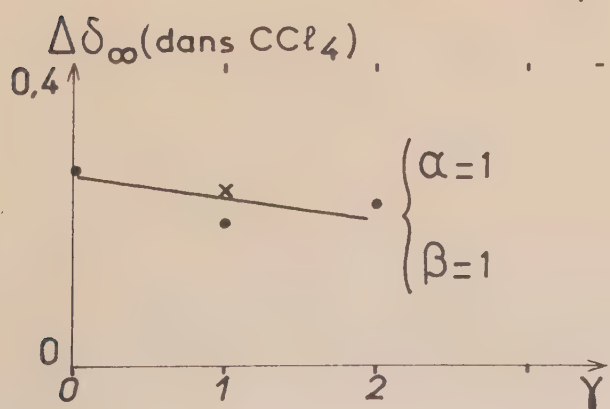
a



b



c



d

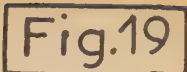
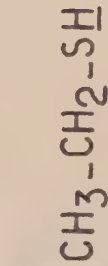
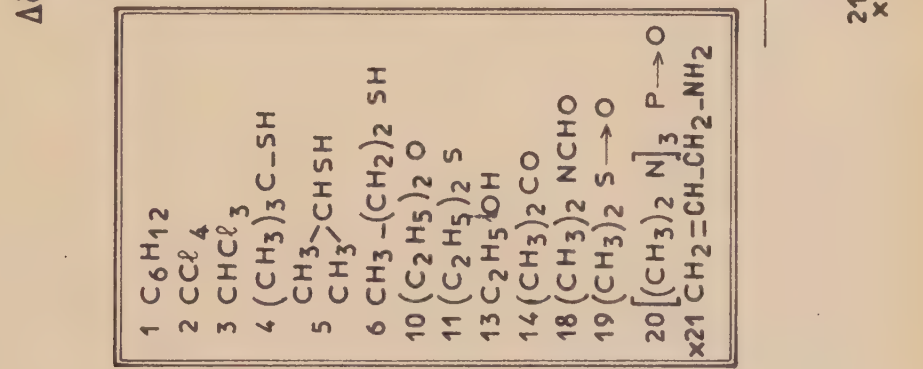
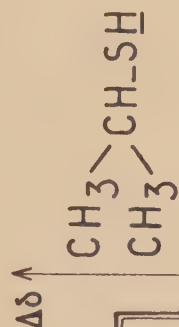
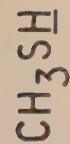
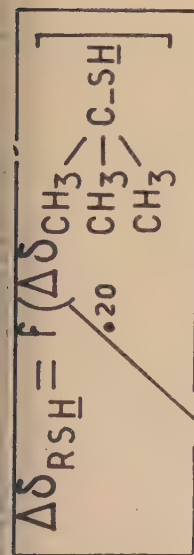
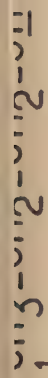
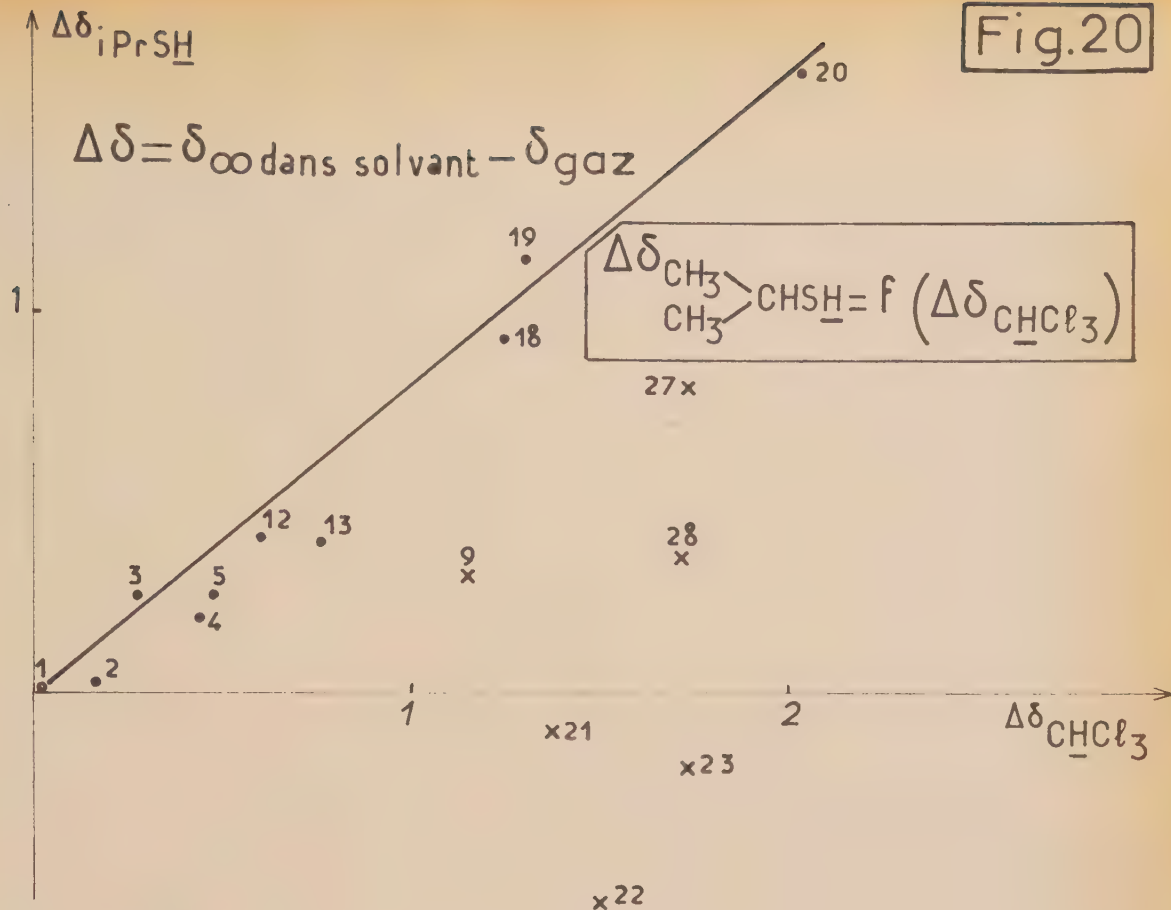
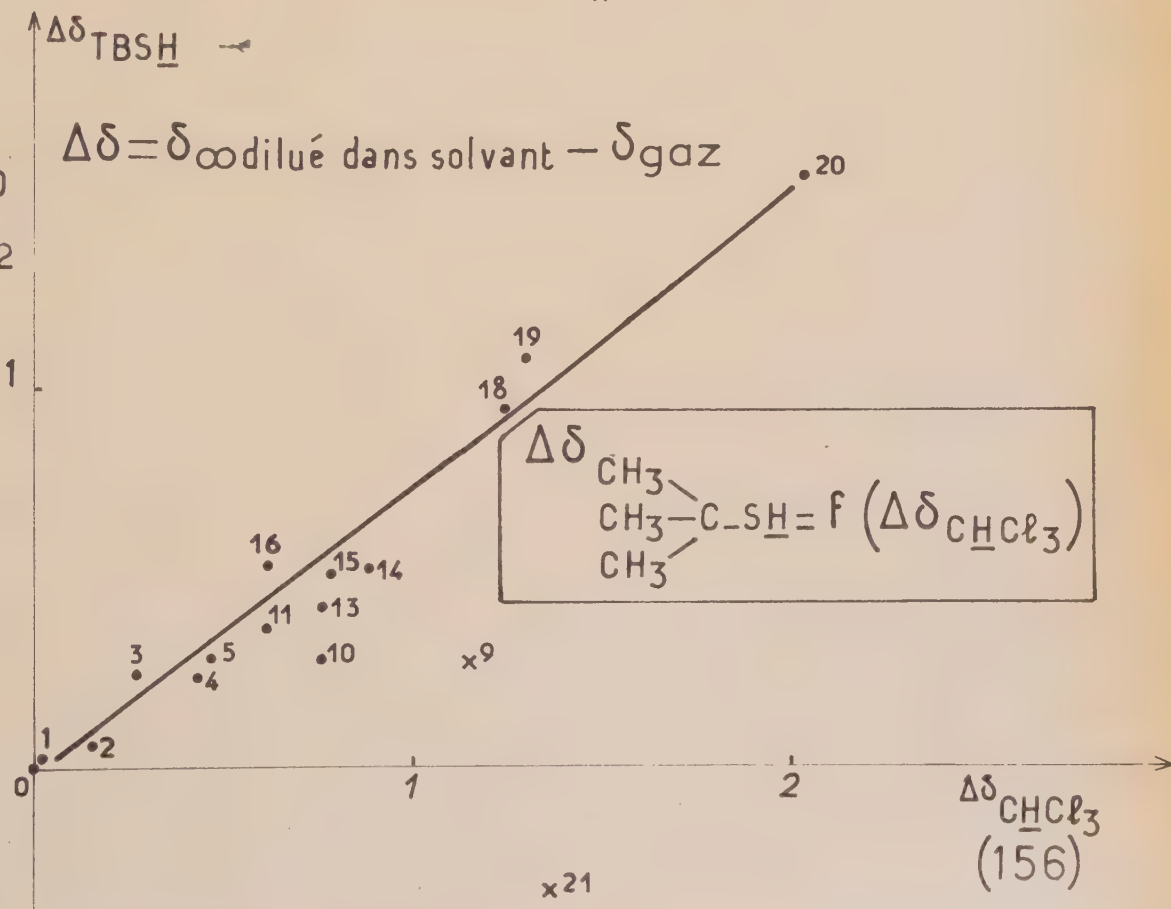


Fig.20

- 0 gaz
- 1 C_6H_{12}
- 2 CCl_4
- 3 $CHCl_3$
- 4 $(CH_3)_3 C-SH$
- 5 $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} CHSH$
- 9 $(C_2H_5)_3 N$
- 0 $(C_2H_5)_2 O$
- 1 $(C_2H_5)_2 S$
- 2 $(CH_3)_2 S$
- 3 C_2H_5OH
- 4 $(CH_3)_2 CO$



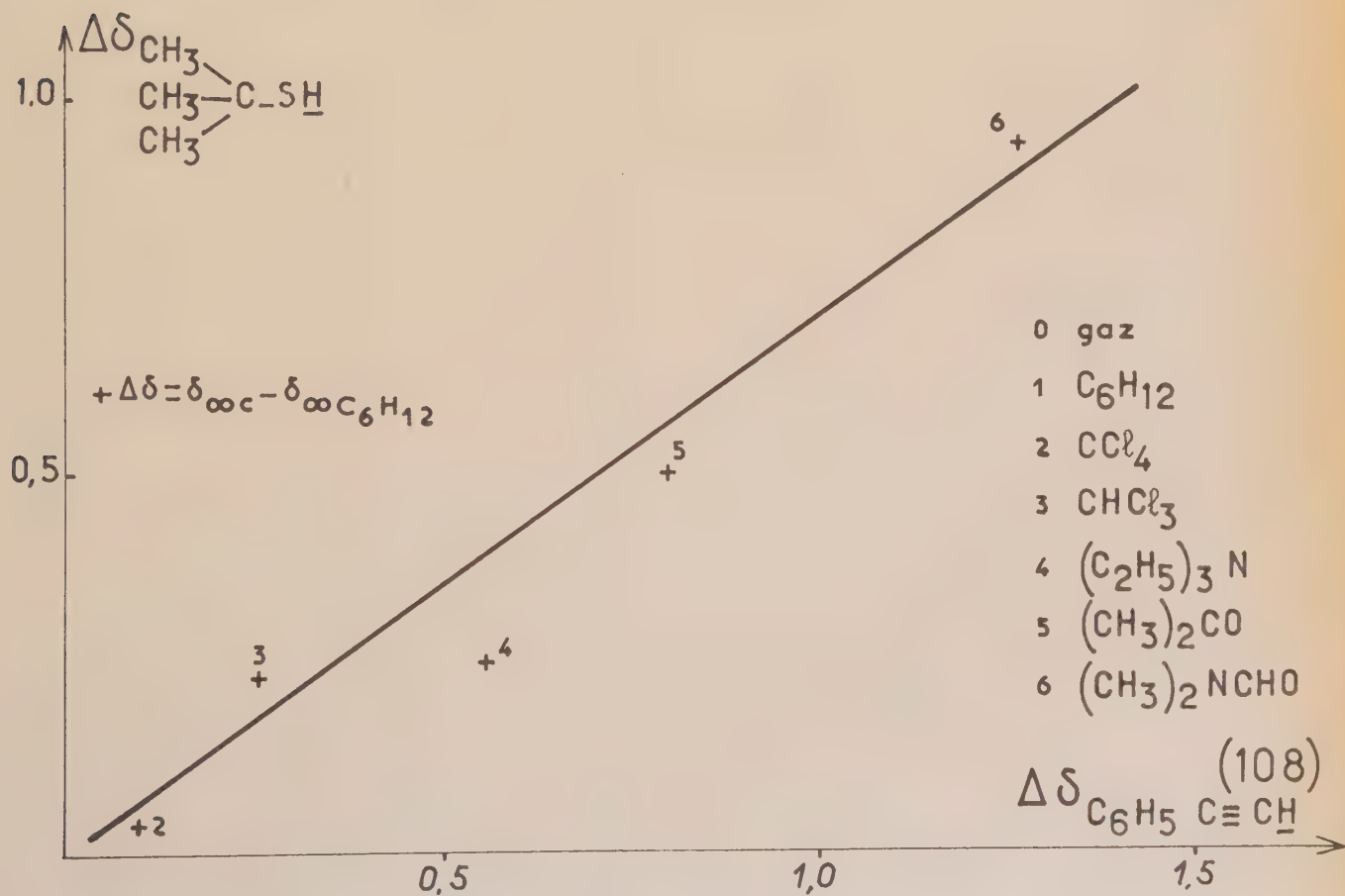
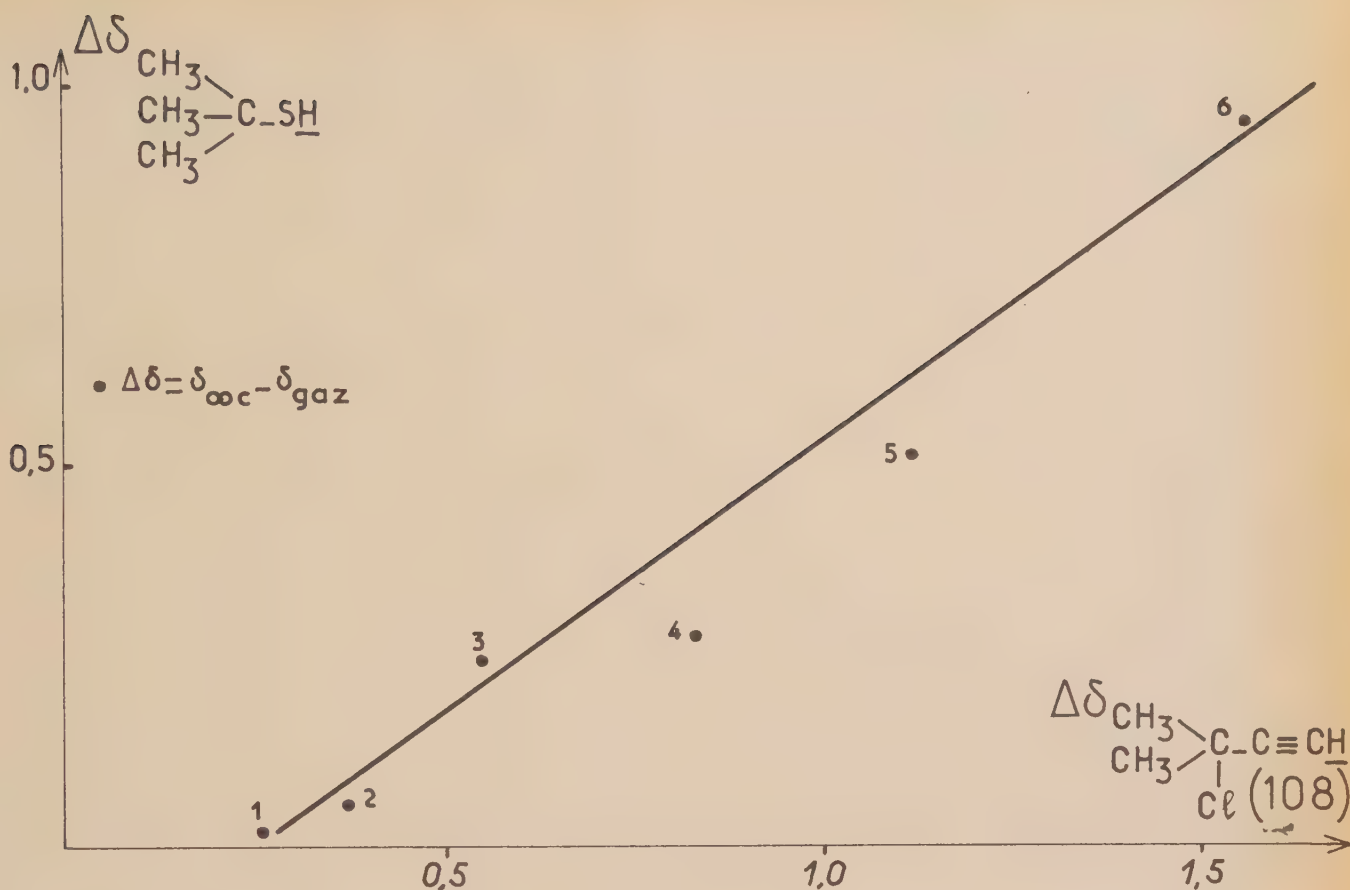
- 15 $\begin{matrix} \diagup \\ | \\ \diagdown \end{matrix}$
- 16 $\begin{matrix} \diagdown \\ | \\ \diagup \end{matrix}$
- 18 $(CH_3)_2 NCHO$
- 9 $(CH_3)_2 S \rightarrow O$
- 0 $[(CH_3)_2 N]_3 P \rightarrow O$
- 21 $CH_2=CH-CH_2-NH_2$
- 22 $(C_2H_5)_2 NH$
- 23 $\begin{matrix} \diagup \\ | \\ \diagdown \end{matrix} NH_2$
- 27 $\begin{matrix} | \\ | \\ NH \end{matrix}$
- 28 $\begin{matrix} \diagup \\ | \\ \diagdown \end{matrix} NH$



x Amines

$$\Delta\delta_{RSH} = f(\Delta\delta_{RC\equiv CH})$$

Fig.21





0 liquide pur

1 C_6H_{12}

2 CCl_4

3 CHCl_3

4 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

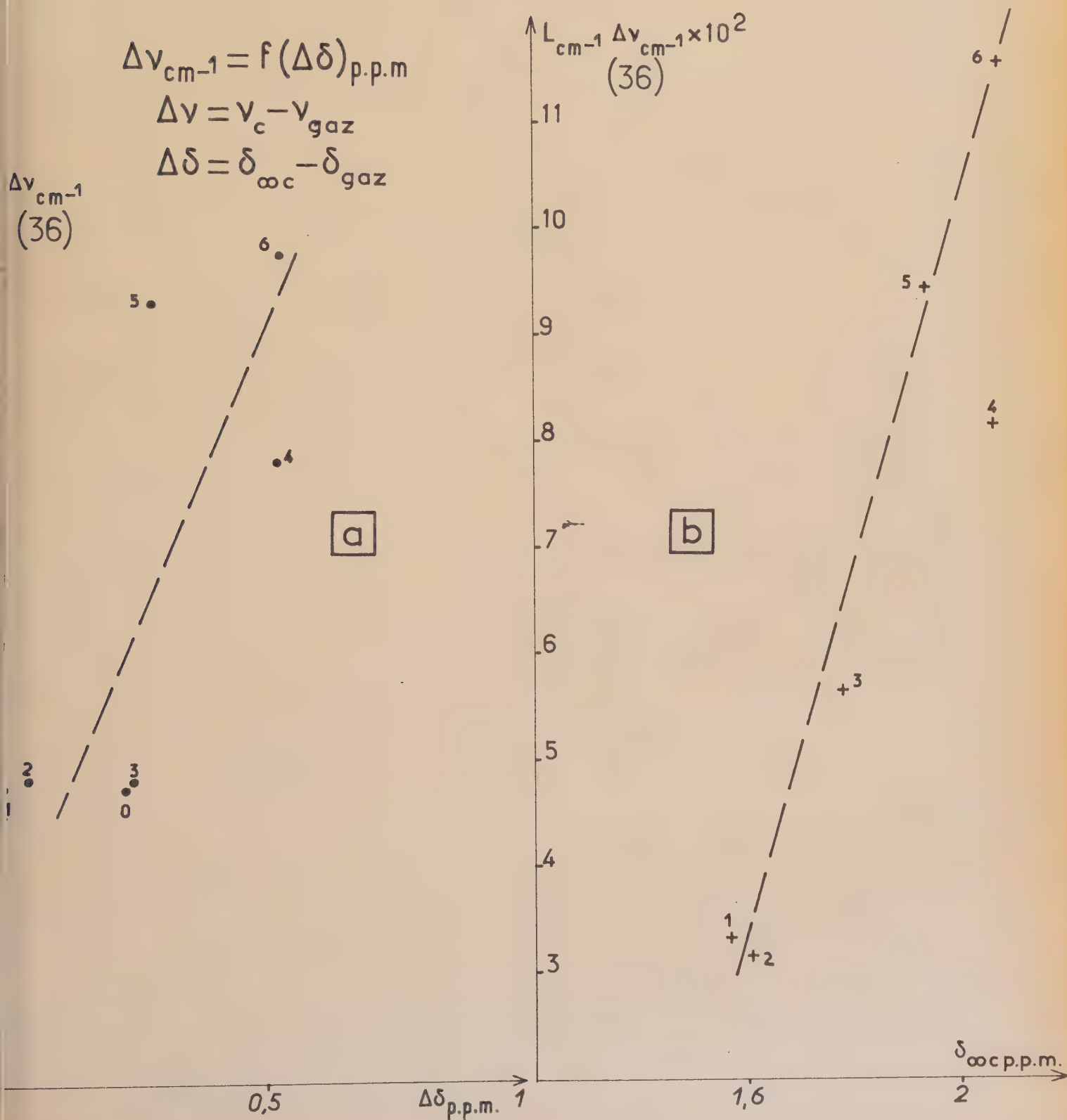
5 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

6 

$$\Delta\nu_{\text{cm}^{-1}} = f(\Delta\delta)_{\text{p.p.m.}}$$

$$\Delta\nu = \nu_c - \nu_{\text{gaz}}$$

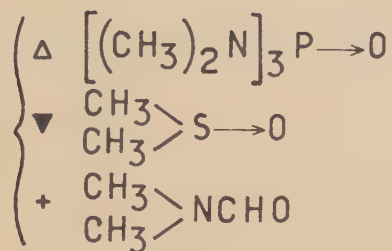
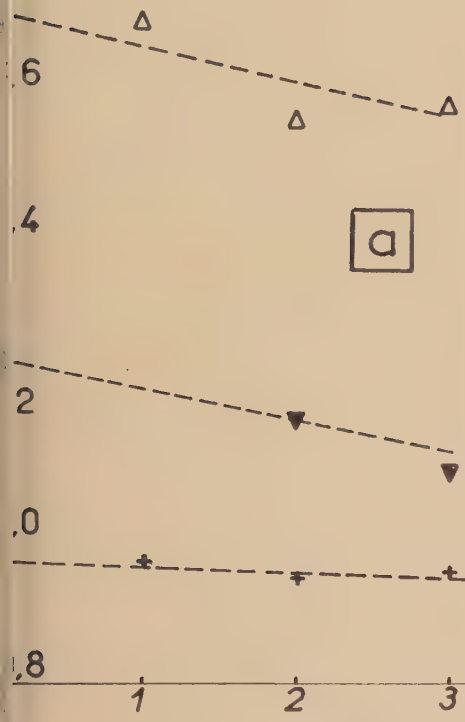
$$\Delta\delta = \delta_{\infty c} - \delta_{\text{gaz}}$$

 $\Delta\nu_{\text{cm}^{-1}}$
(36)


$$\Delta\delta_{\text{RSH}} = f(\text{nombre de liaisons C-C en } \alpha \text{ de SH}) \quad \text{Fig.23}$$

$\Delta\delta_{\text{p.p.m.}}$

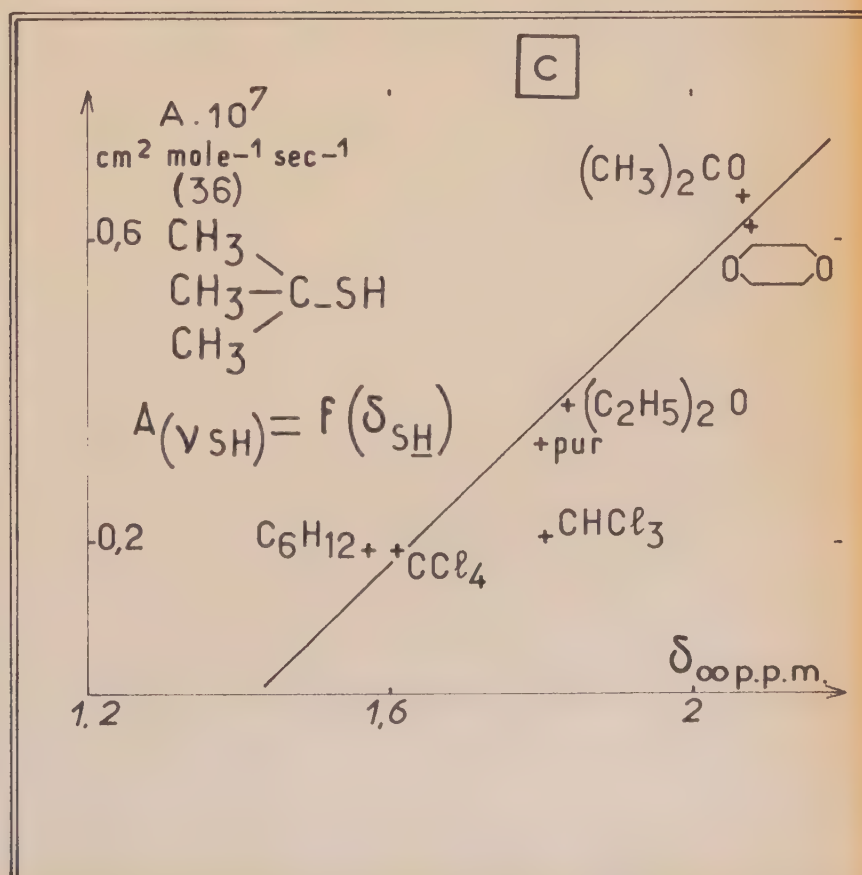
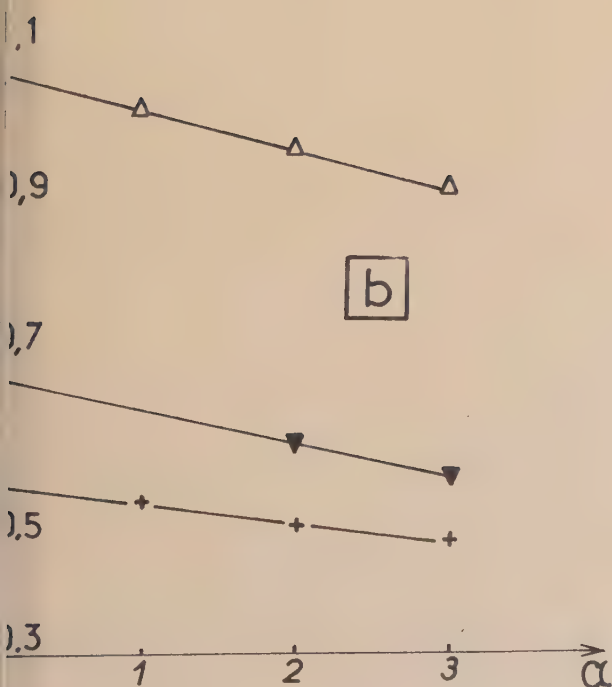
$$\beta = 0$$



----- δ_∞ (extrapolé)

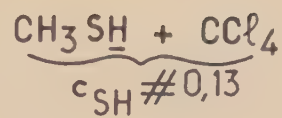
———— δ (fraction molaire = 0,5)

$\Delta\delta_{\text{p.p.m.}}$



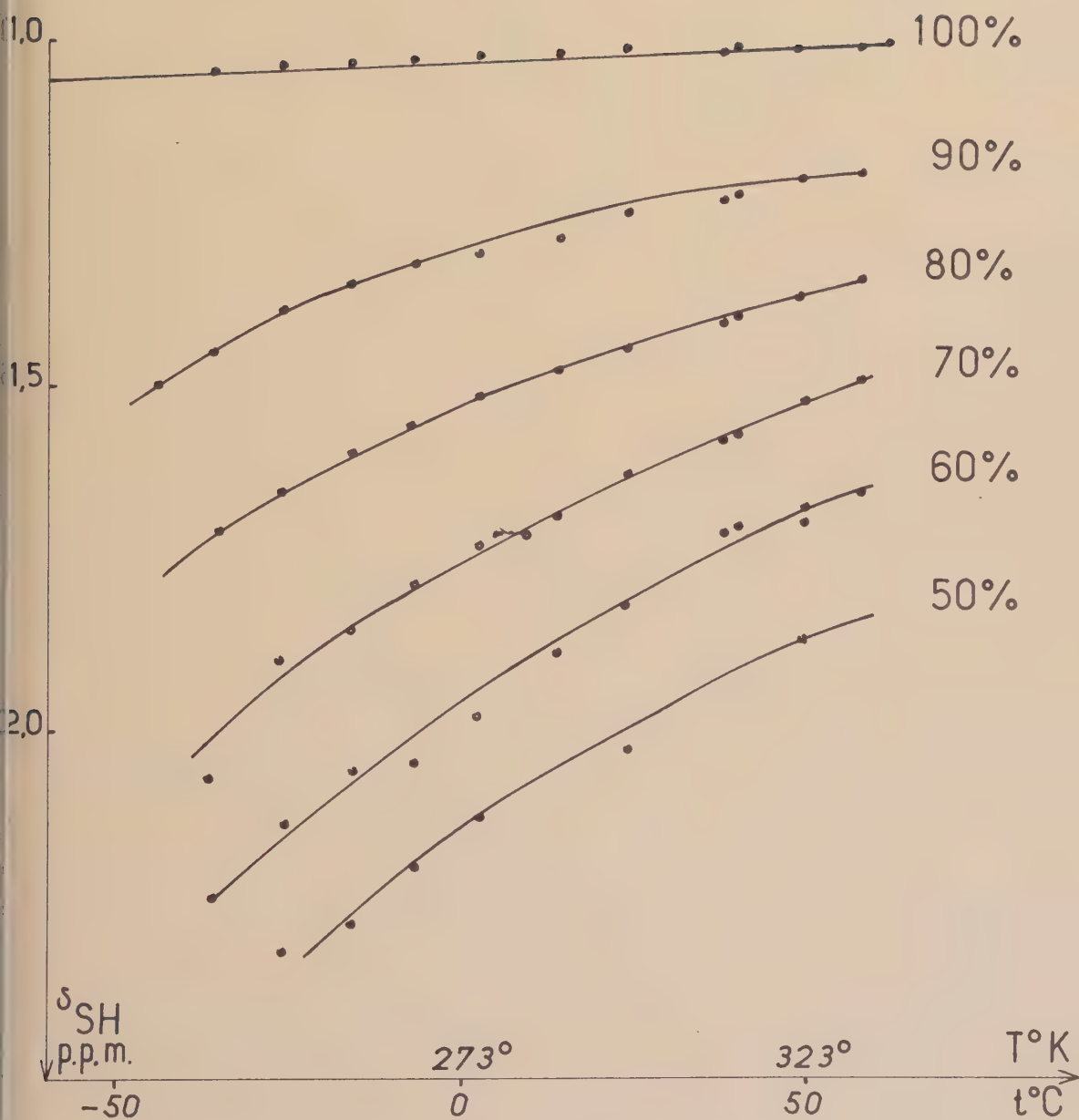
$$\delta_{SH} = f(t^\circ)$$

Fig.24



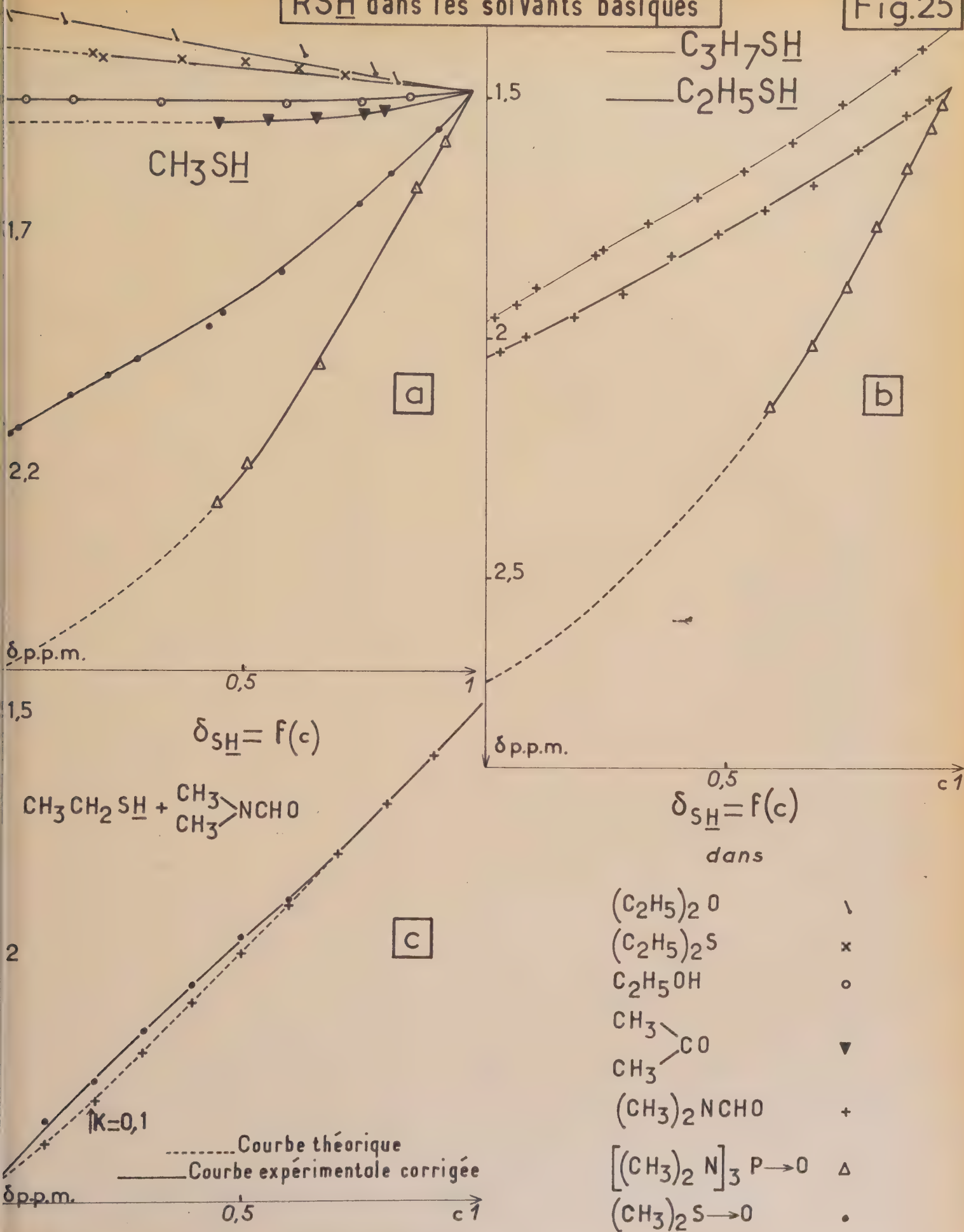
et $[(CH_3)_2N]_3 P \rightarrow 0$

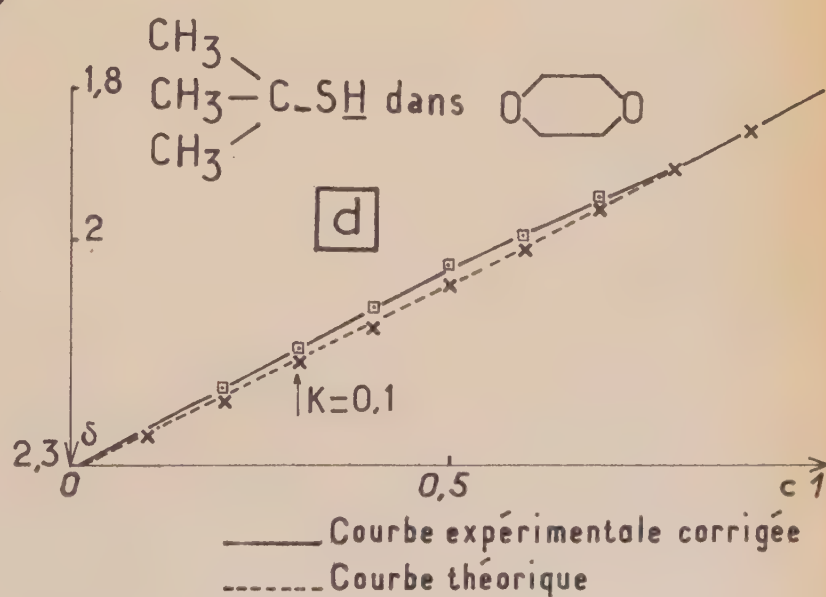
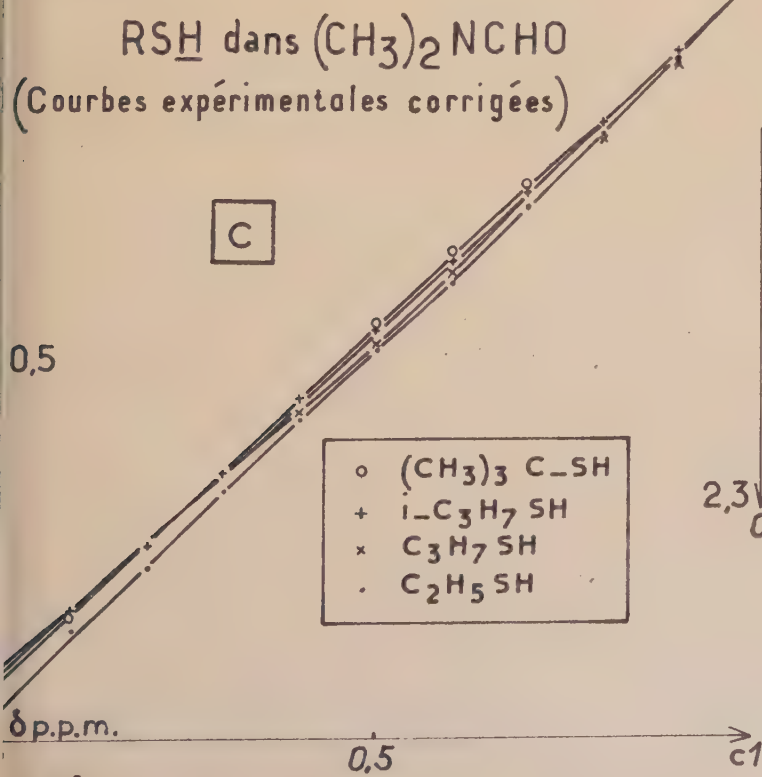
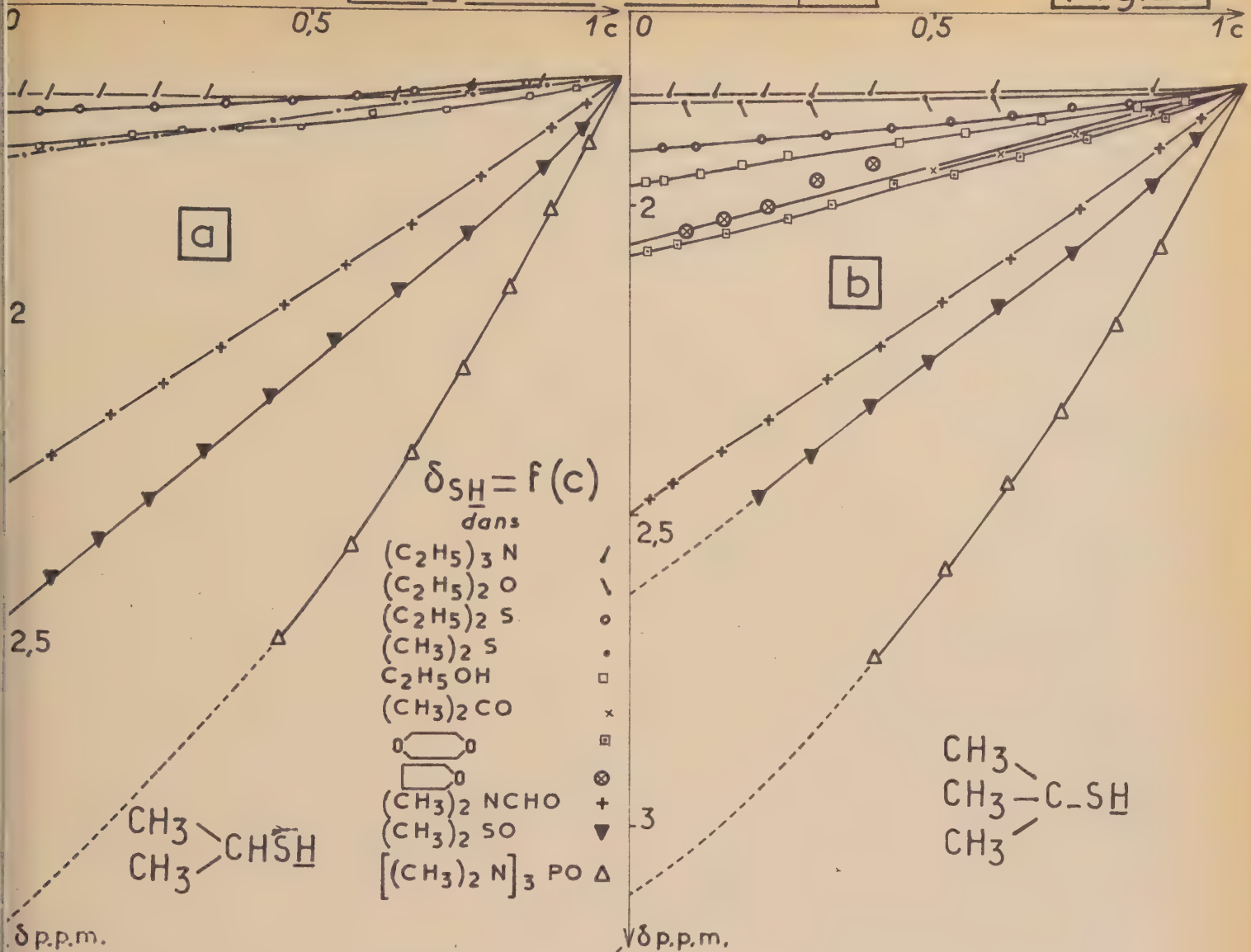
% (en volume)



RSH dans les solvants "basiques"

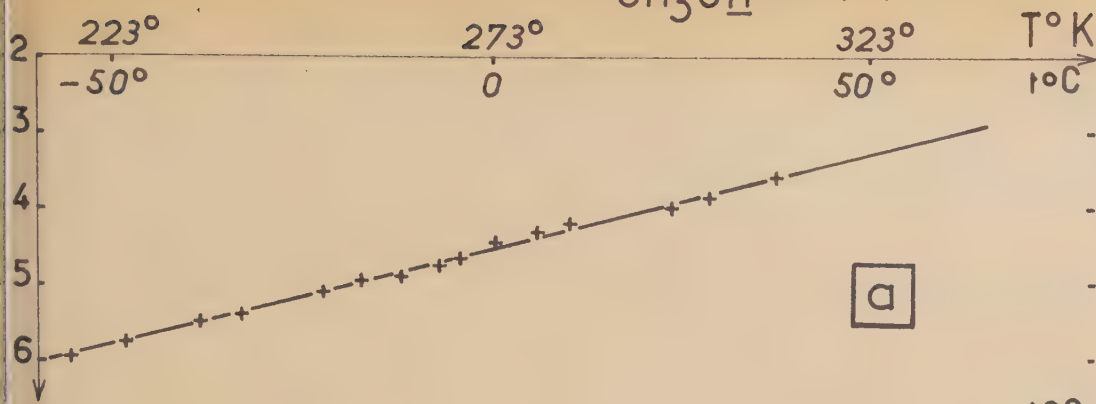
Fig.25





$$\delta_{\text{CH}_3\text{SH}} = f(t^\circ)$$

Fig. 27



CH_3SH

$c = 1$

(a)

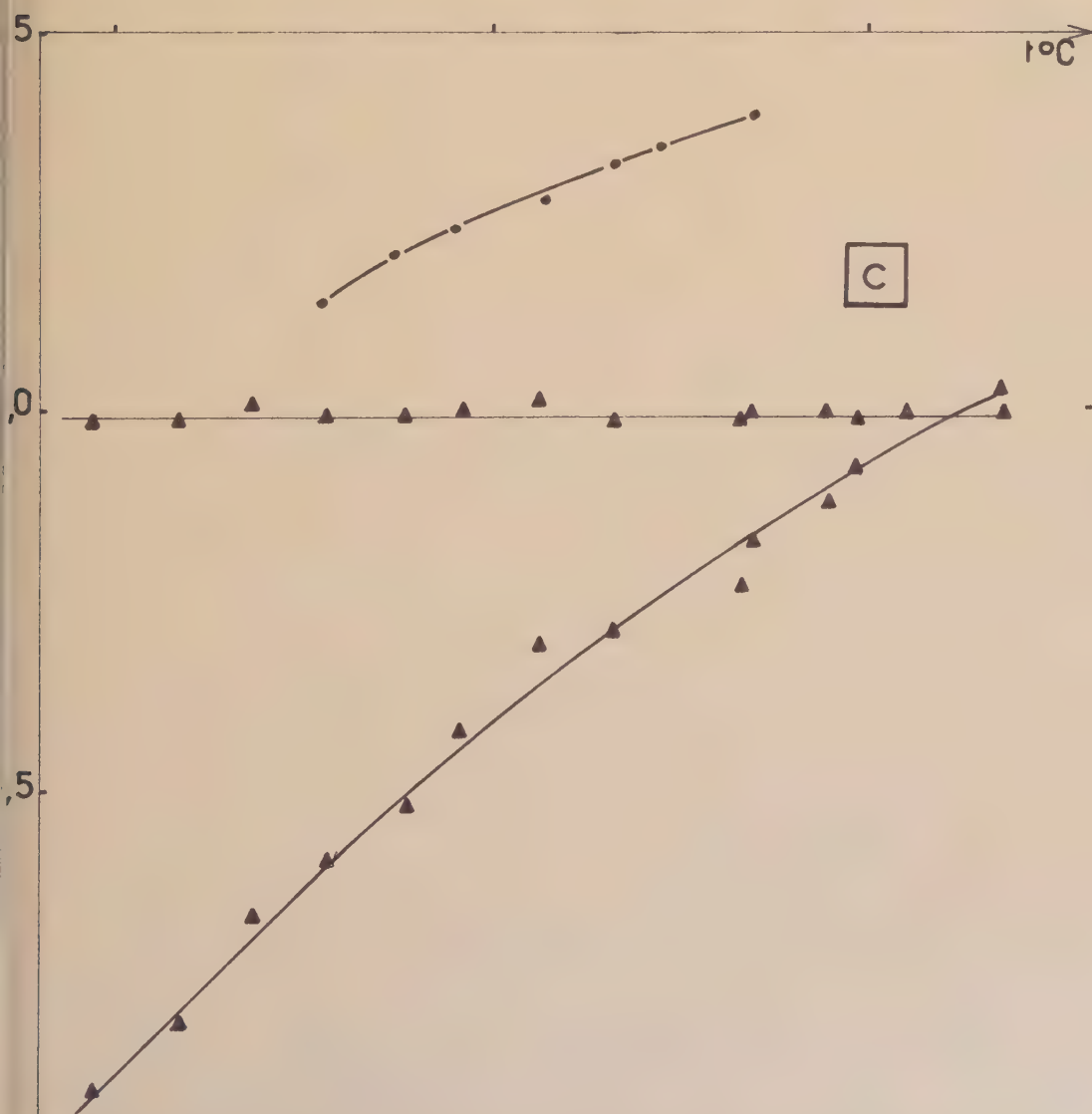


CH_3SH dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

$\times c_{\text{SH}} \approx 0,18$

$\blacktriangledown c_{\text{SH}} \approx 0,05$

(b)



CH_3SH dans $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$

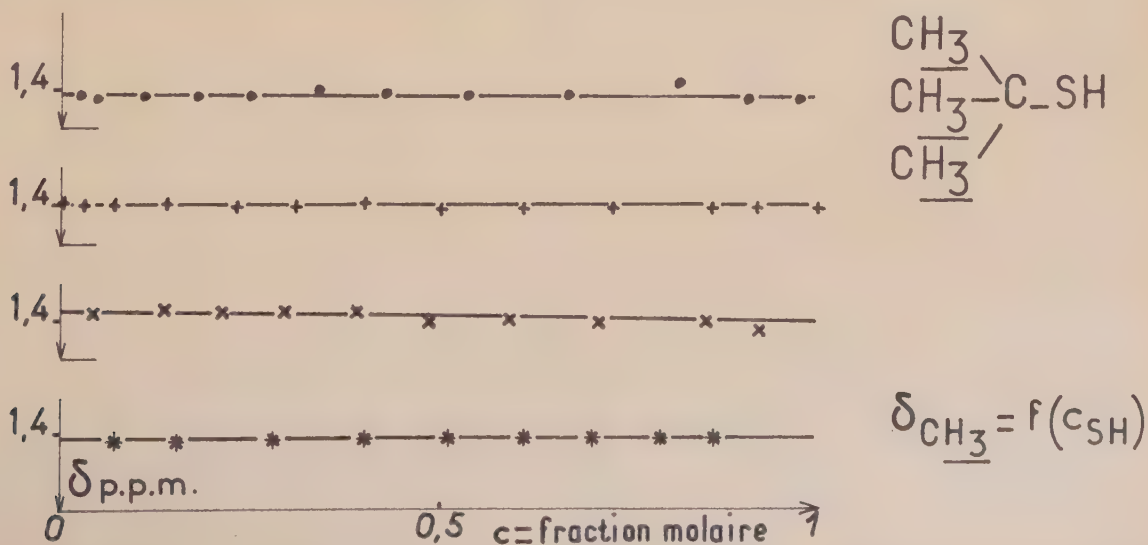
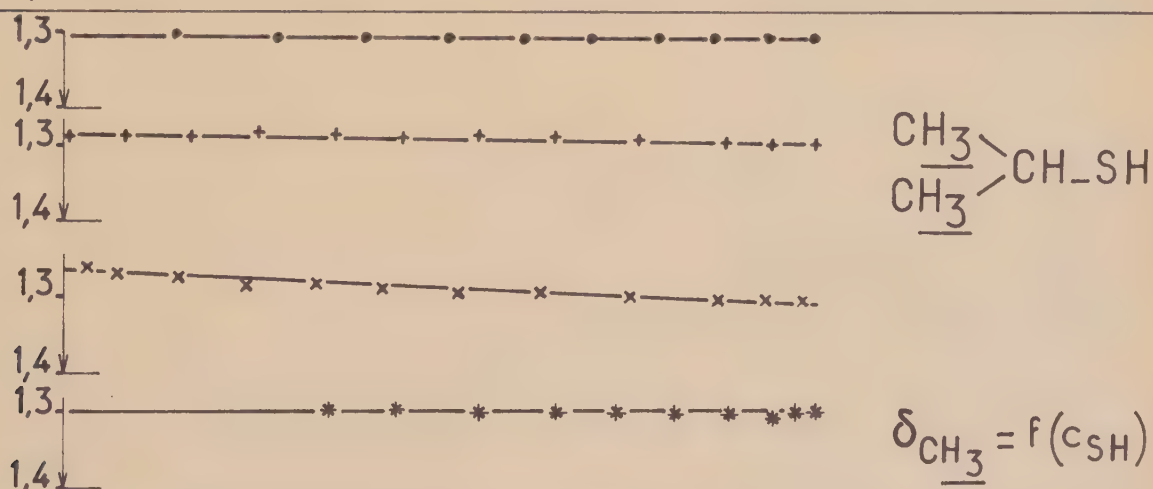
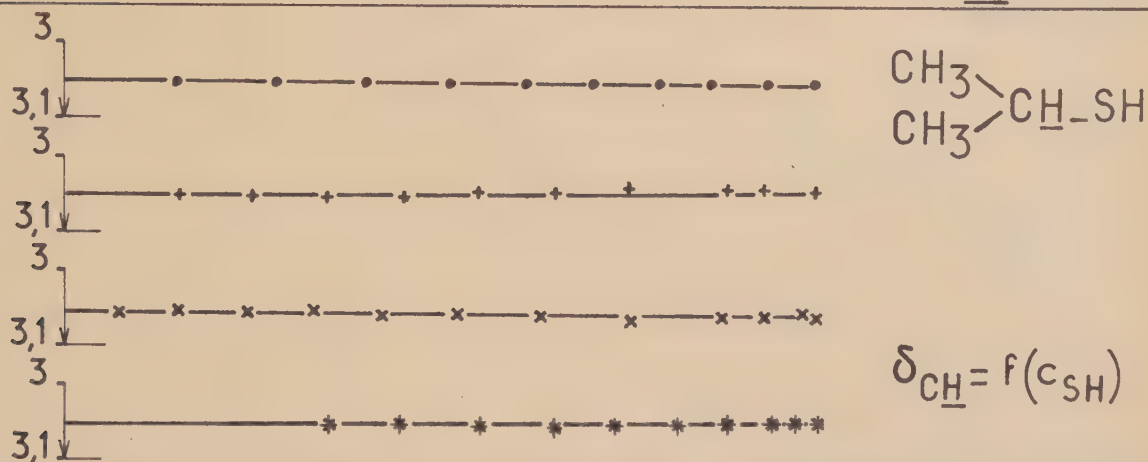
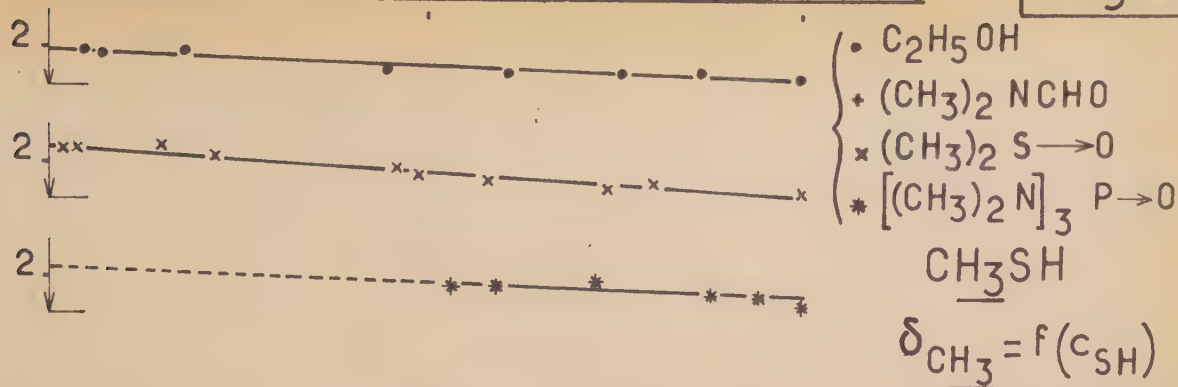
$\bullet c_{\text{SH}} \approx 0,88$

$\blacktriangle c_{\text{SH}} \approx 0,53$

(c)

— $\delta_{\text{SH}} = f(t^\circ\text{C})$

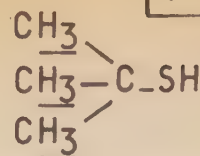
— $\delta_{\text{CH}_3} = f(t^\circ\text{C})$



CH_3SH dans différents solvants: $\delta_{\text{CH}_3} = f(t^\circ)$

Fig.29

-50° 0° 50° 100°
223° 273° 323° T°C
T°K



CH_3SH

$c_{\text{SH}} \# 0,13$

$\text{CH}_3\text{SH} + \text{CCl}_4$

$c_{\text{SH}} \# 0,69$

$c_{\text{SH}} \# 0,05$

$\text{CH}_3\text{SH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

$c_{\text{SH}} \# 0,18$

$c_{\text{SH}} \# 0,53$

$\text{CH}_3\text{SH} + [(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P} \rightarrow 0$

$c_{\text{SH}} \# 0,88$

$\text{CH}_3\text{SH} + \text{CCl}_4$

$c_{\text{SH}} \# 0,13$

et

$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P} \rightarrow 0$

90%

80%

70%

60%

% en volume

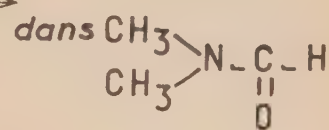
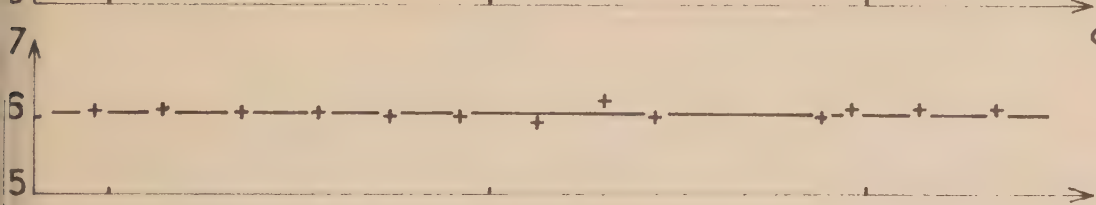
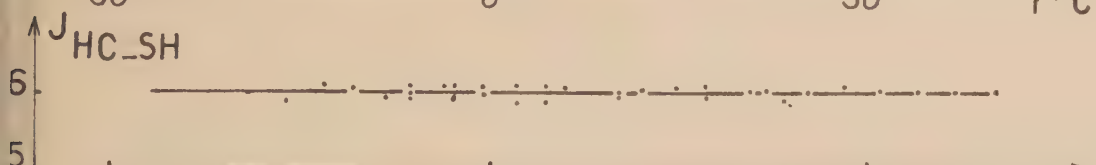
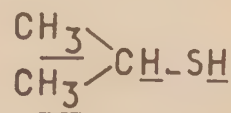
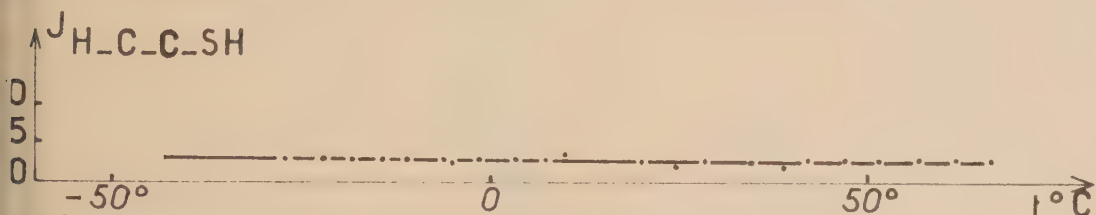
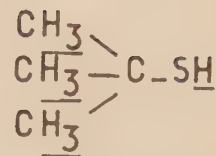
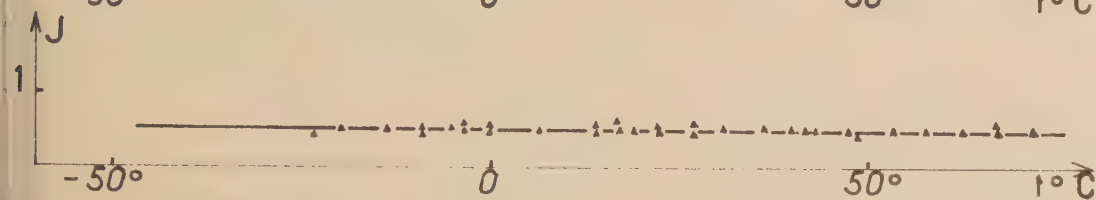
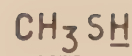
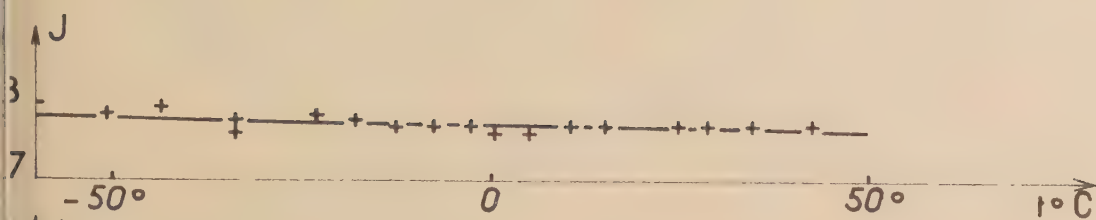
$\text{CH}_3\text{SH} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{NH}_2$

$(c_{\text{SH}} \# 0,15)$

$\delta_{\text{p.p.m.}}$ -50° 0° 50° 100° T°K

Fig.30

$$J_{CH \dots SH} = f(t^\circ)$$



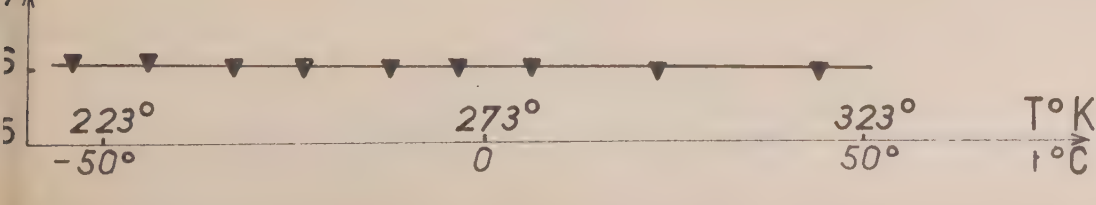
$C_{SH} \# 0,85$



$C_{SH} \# 0,72$



$C_{SH} \# 0,62$

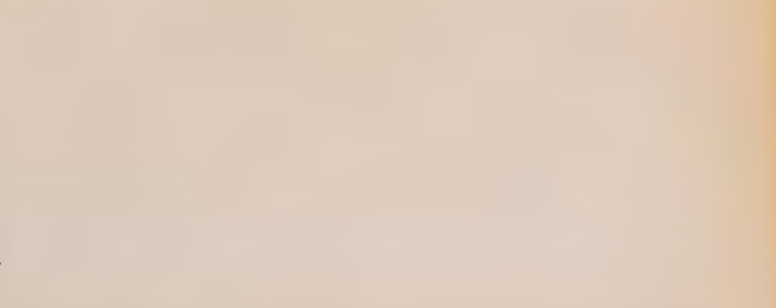
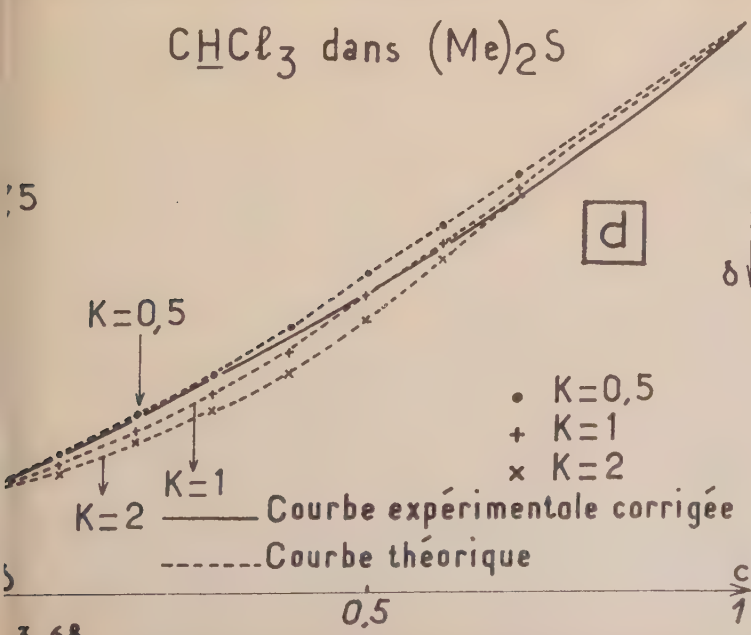
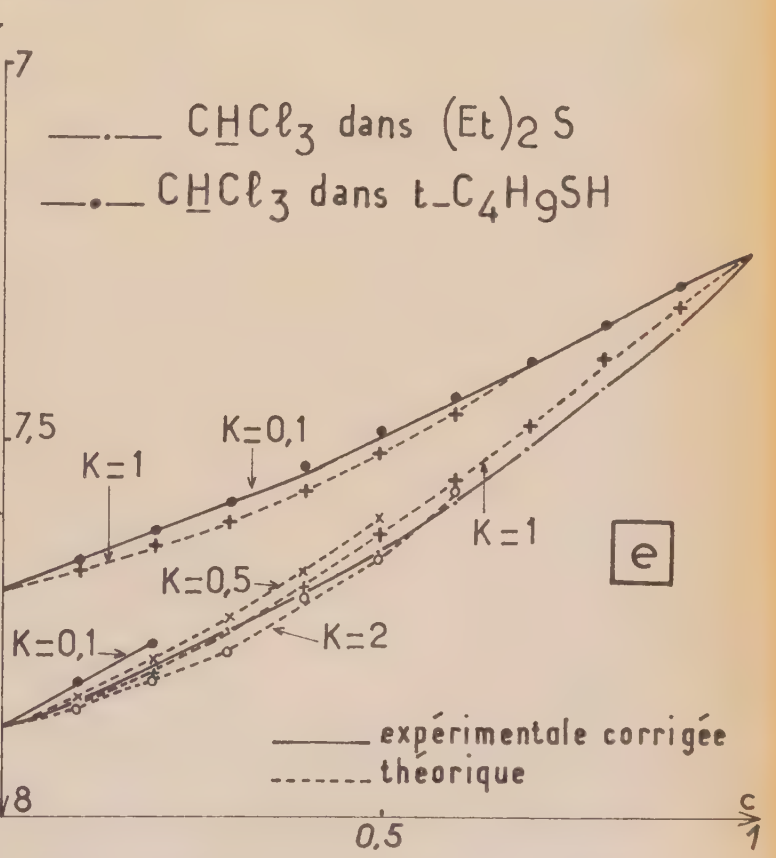
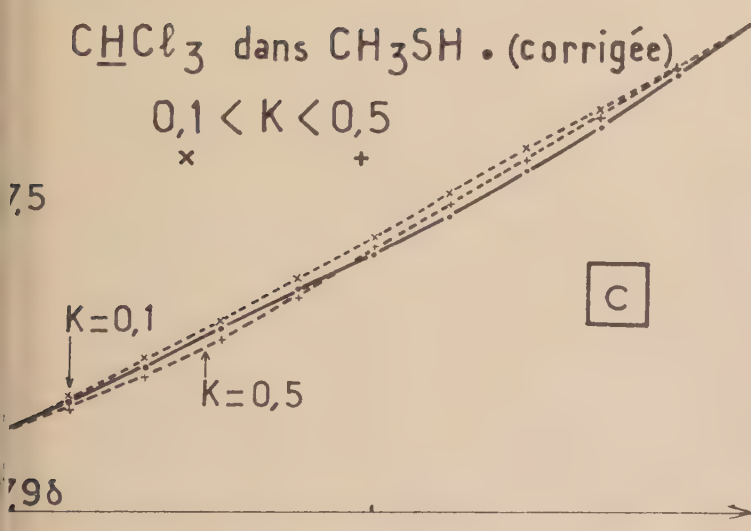
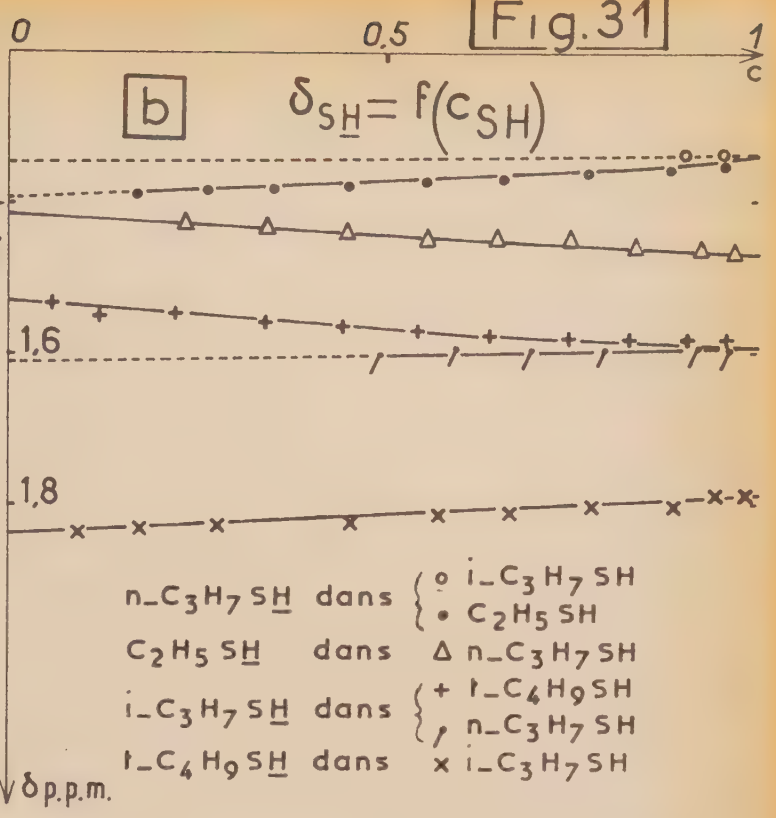
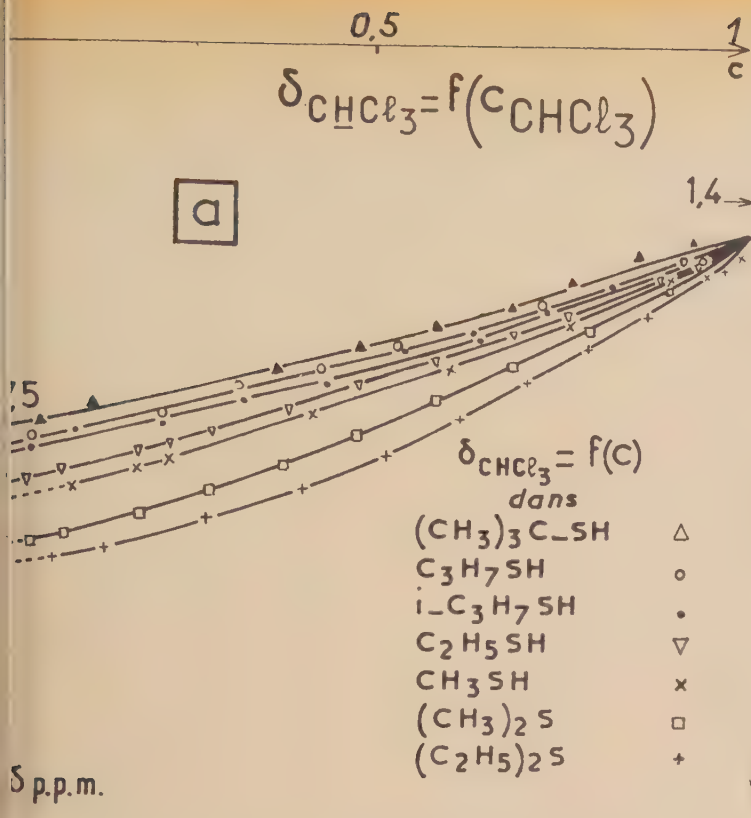


$C_{SH} \# 0,34$



$C_{SH} \# 0,29$

Fig.31



δ_{CHCl_3} à dilution infinie dans différents solvants

Fig.32

$\delta_{\text{p.p.m.}}$	TMS 7	$\delta_{\text{p.p.m.}}$	TMS 7,5
gaz	7,08	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	7,56
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3$	7,11	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NO}_2$	7,56
	7,11	$\text{CH}_2\text{-I}_2$	7,60
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	7,14	$\text{CH}_3\text{S-P-Cl}_2$ $\downarrow$ O	7,61
$\text{ClCF}_2\text{-CCl}_2\text{F}$	7,18	$\times\text{CH}_3\text{-SH}$	7,61
CS_2	7,22	$\text{C}_3\text{H}_7\text{C}\equiv\text{N}$	7,62
$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	7,22	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	7,62
CCl_4	7,24	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}\rightarrow\text{S}$	7,67
CHCl_3	7,27	$\times(\text{CH}_3)_2\text{S}$	7,67
$\text{CH}_3\text{-C-Cl}_3$	7,32	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$	7,68
CHBr_3	7,32	$\times(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	7,69
$\text{CHBr}_2\text{-CHBr}_2$	7,35	$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{O}$	7,70
$\text{CH}_3\text{-P-Cl}_2$ $\downarrow$ S	7,43	$\text{CH}_3\text{-P-(SCH}_3)_2$ $\downarrow$ S	7,70
$\text{CH}_2\text{-Cl}_2$	7,46	$\text{CH}_3\text{-O-P-Cl}_2$ $\downarrow$ O	7,71
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	7,46	$\text{CO(C}_2\text{H}_5)_2$	7,72
$(\text{CH}_3\text{S})_3\text{P}$	7,46	$\text{CH}_3\text{-P-F}_2$ $\downarrow$ O	7,73
$\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	7,47	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$	7,74
CHBr=CHBr	7,48	$\text{CH}_3\text{-P-C}_2$ $\downarrow$ O	7,75
$\text{B(OCH}_3)_3$	7,51	$(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	7,75
$\times(\text{CH}_3)_3\text{-C-SH}$	7,51	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	7,76
CH_3NO_2	7,52	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	7,77
$\text{Cl}_3\text{P}\rightarrow\text{O}$	7,53	$\text{CH}_3\text{-P-(OCH}_3)_2$ $\downarrow$ S	7,77
$\times\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-SH}$	7,54	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}\rightarrow\text{Se}$	7,78
$(\text{CH}_3\text{S})_3\text{P}\rightarrow\text{S}$	7,55	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$	7,80
$\times\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH-SH}$	7,55	$\text{CH}_3\text{-P(OC}_3\text{H}_7\text{ iso)}_2$ $\downarrow$ S	7,81

3,5	8	7,5	9	8,5	8,2
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$		7,82	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$		8,26
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$		7,83	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$		8,30
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \begin{array}{c} \downarrow \\ \text{O} \end{array} \text{P} \text{Cl}_2$		7,84	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$		8,32
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$		7,84	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P} \rightarrow \text{O}$		8,36
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$		7,84	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$		8,38
$\text{I} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}$		7,86	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{P} \rightarrow \text{O}$		8,39
ϕCOCH_3		7,86	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P} \rightarrow \text{O}$		8,41
$(\text{CH}_3\text{O})_2 \begin{array}{c} \downarrow \\ \text{O} \end{array} \text{P} \text{Cl}$		7,87	$\langle \text{---} \rangle \text{NC}_2\text{H}_5$		8,42
CH_3I		7,87	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$		8,44
CH_3CHO		7,90	$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2$		8,48
$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{O}$		7,92	$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \downarrow \\ \text{O} \end{array} \text{P} (\text{OC}_3\text{H}_7 \text{ iso})_2$		8,49
$\phi\text{CH}_2\text{NH}_2$		7,92	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$		8,56
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$		7,98	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$		8,56
$(\text{CH}_3\text{S})_3\text{P} \rightarrow \text{O}$		8,00	$(\text{CH}_3\text{O})_2 \begin{array}{c} \downarrow \\ \text{O} \end{array} \text{P} (\text{NCH}_3)_2$		8,59
$\text{I} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CO}$		8,02	$\langle \text{---} \rangle \text{N}$		8,62
$(\text{CH}_3\text{O})_2 \begin{array}{c} \downarrow \\ \text{O} \end{array} \text{P} \text{SCH}_3$		8,08	$\langle \text{---} \rangle \text{N}$		8,66
$\langle \text{---} \rangle \text{CO}$		8,12	$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_3$		8,76
$\langle \text{---} \rangle \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Br}$		8,14	$\langle \text{---} \rangle \text{CH}_3$		8,76
$\text{H}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{NH}$		8,18	$\langle \text{---} \rangle \text{NH}$		8,78
$(\text{H}_3)_2\text{N}]_3 \text{P} \rightarrow \text{S}$		8,18	$\langle \text{---} \rangle \text{CH}_3$		8,78
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$		8,22	$\text{I} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NH}$		8,80
$(\text{CH}_3\text{O})_2 \begin{array}{c} \downarrow \\ \text{O} \end{array} \text{P} \text{H}$		8,22	$\langle \text{---} \rangle \text{NH}_2$		8,80
$(\text{H}_3\text{O})_3\text{P} \rightarrow \text{O}$		8,25	$[[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}]$		9,11
$\text{O} \langle \text{---} \rangle \text{NH}$		8,26			

(156,108,153,199)

Fig.33

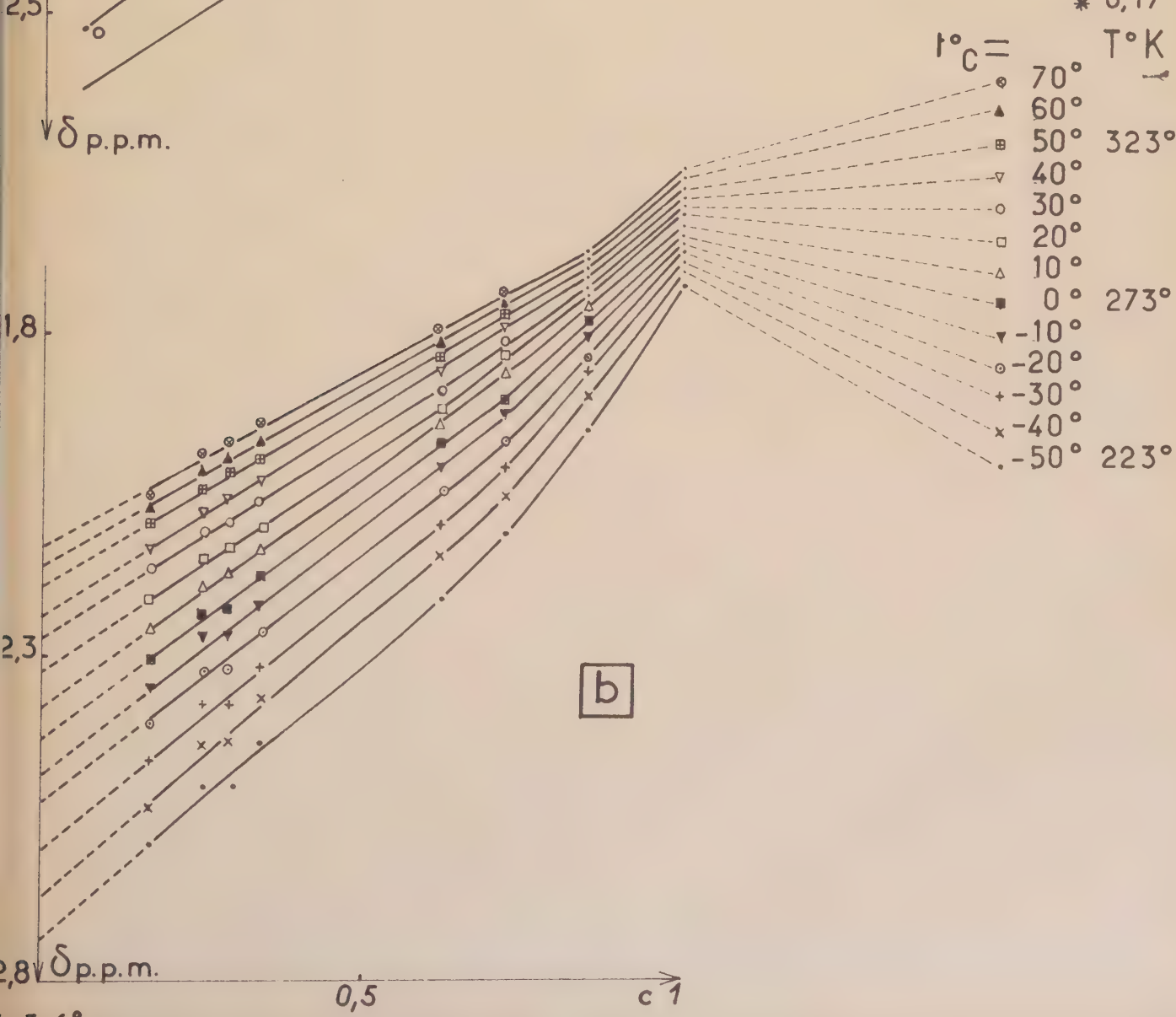
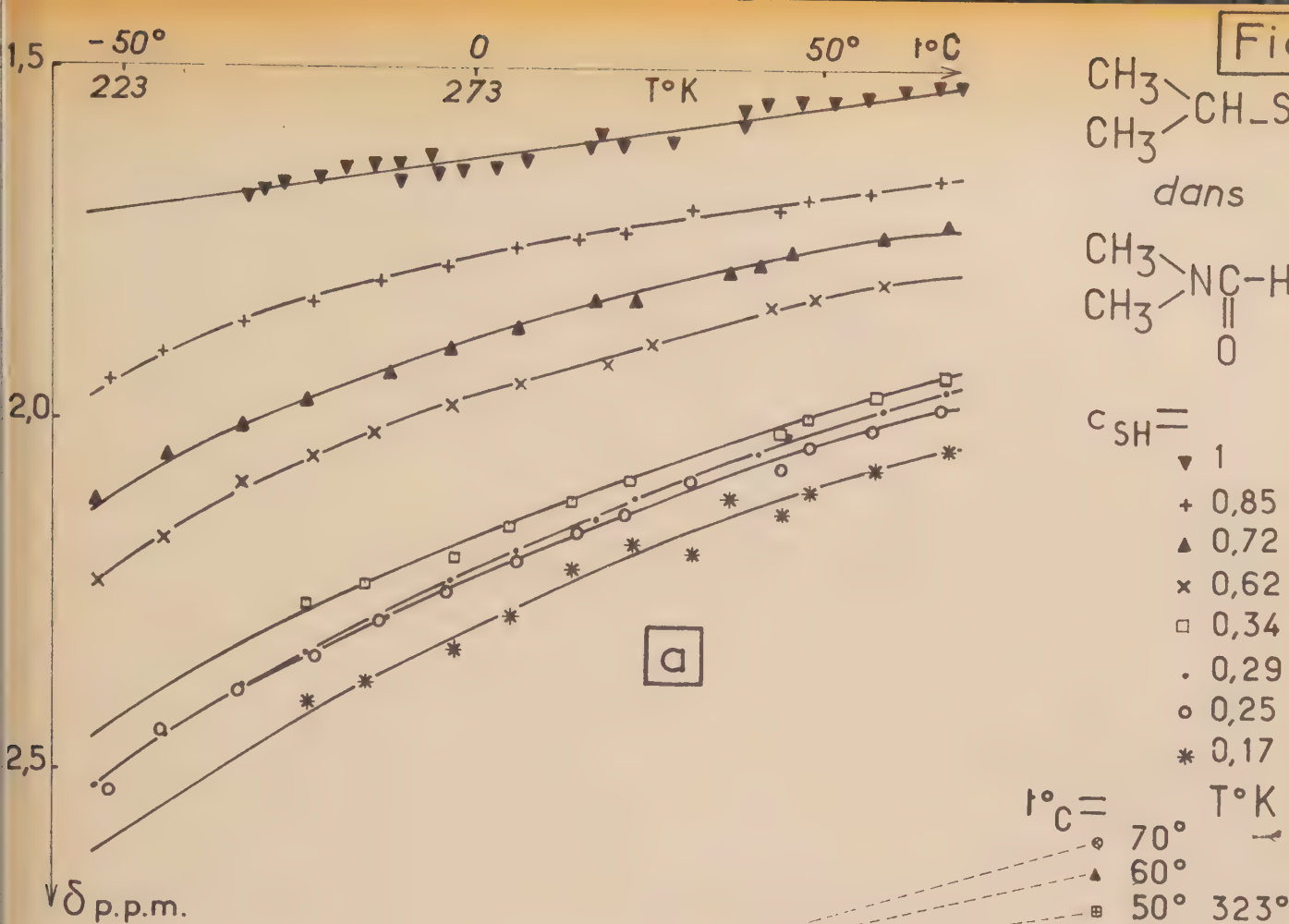
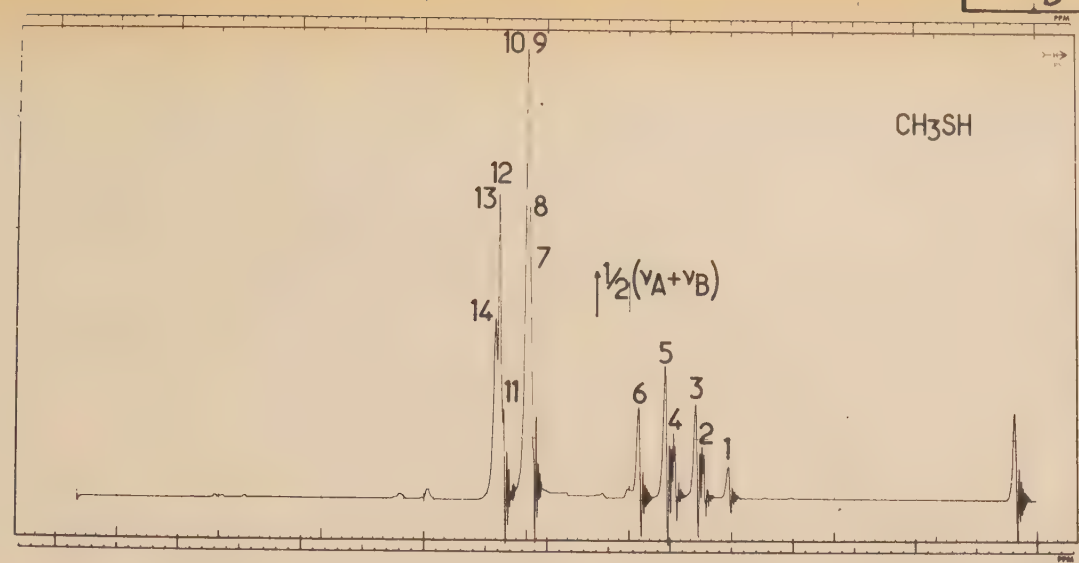


Fig.34

I



II

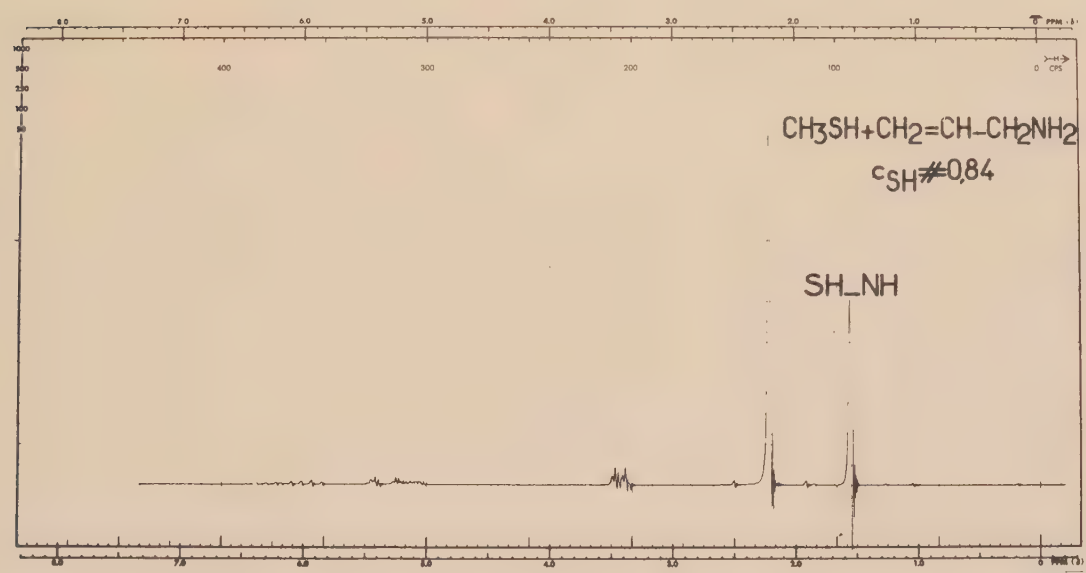


Fig.35

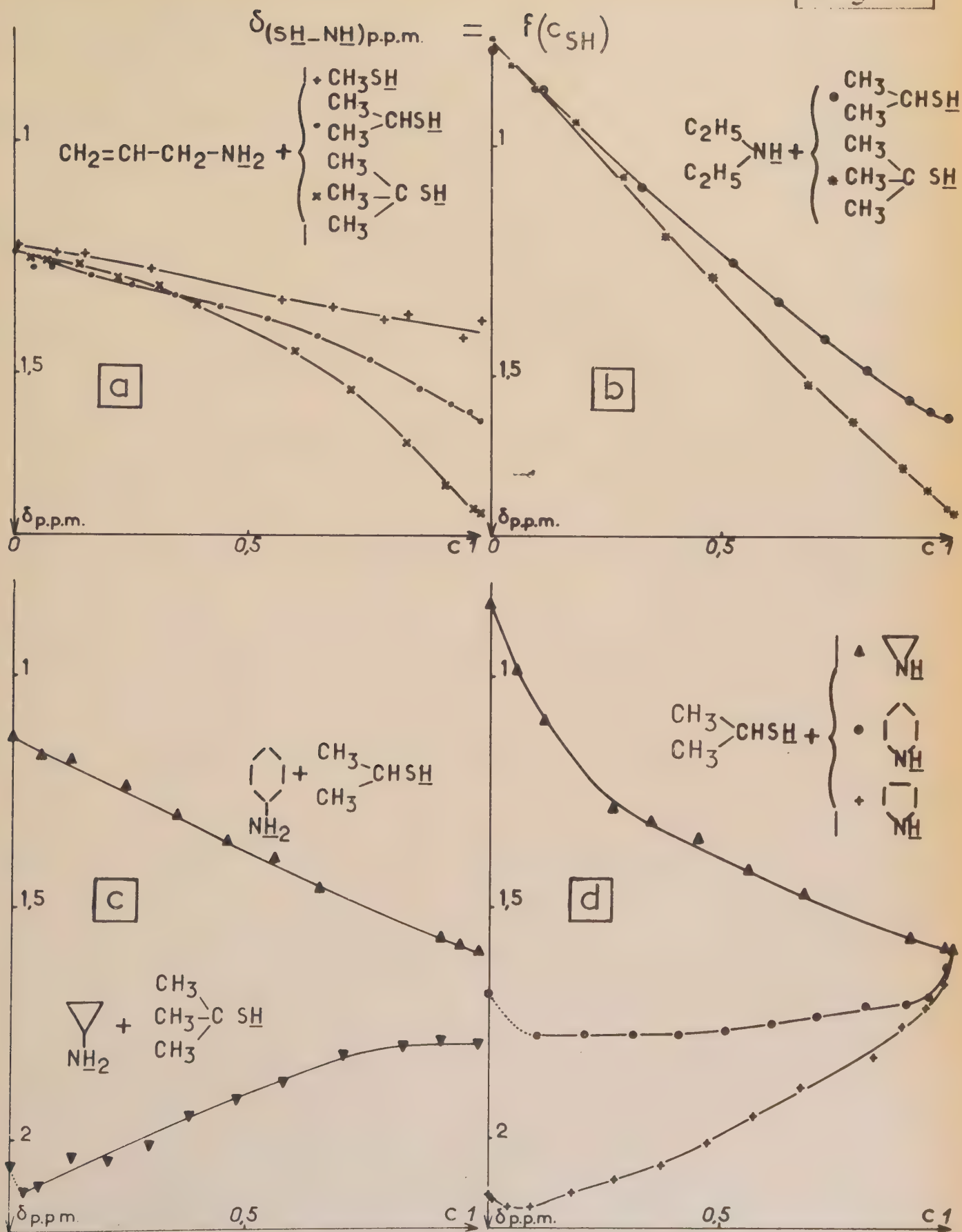
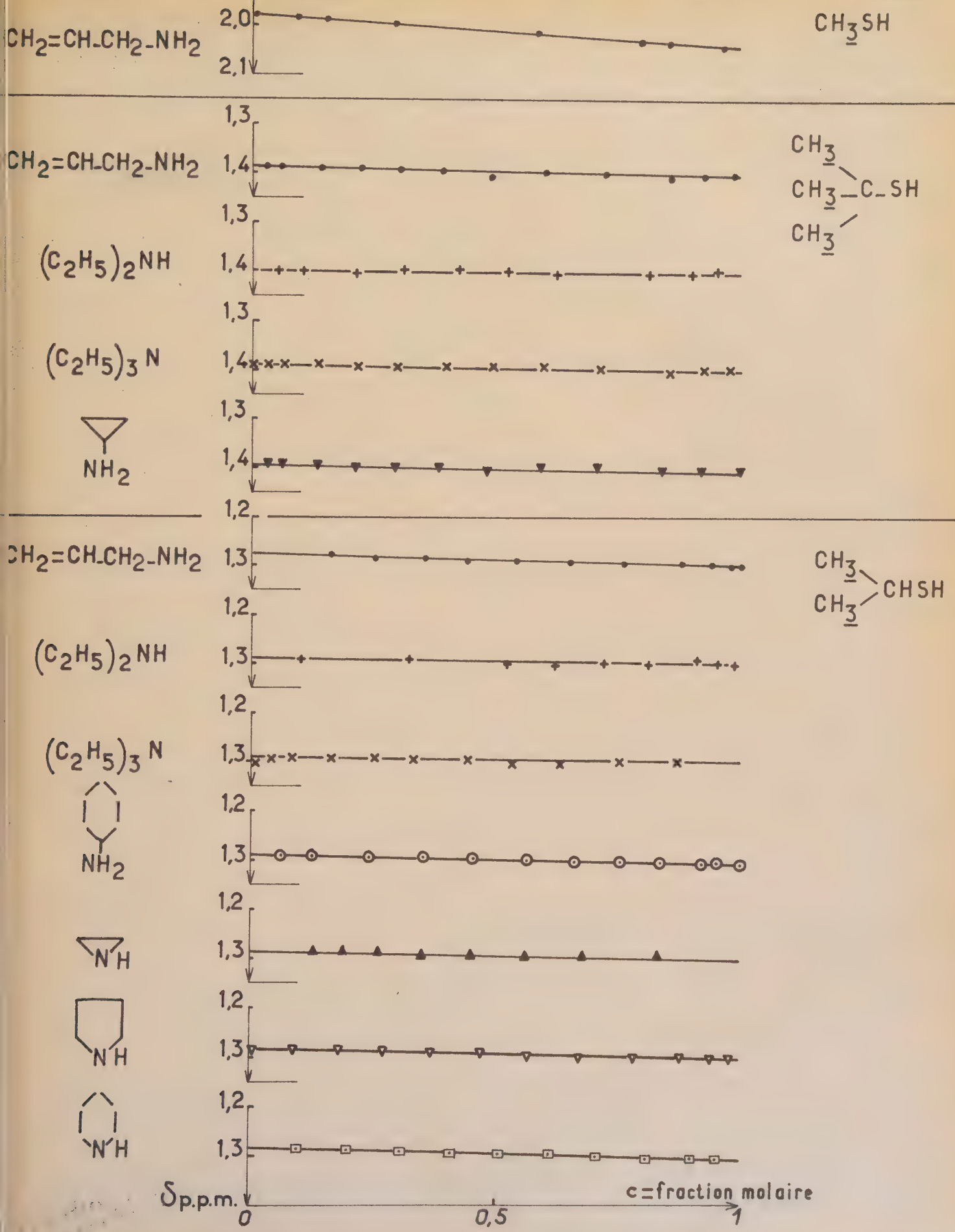
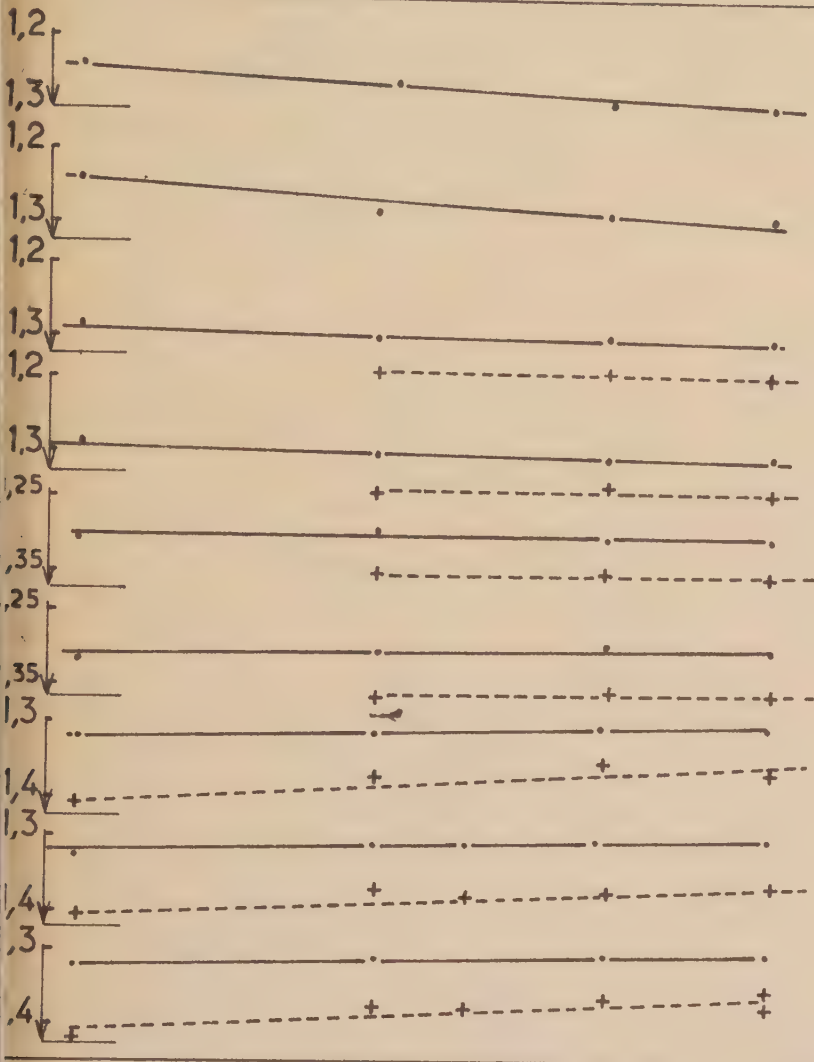
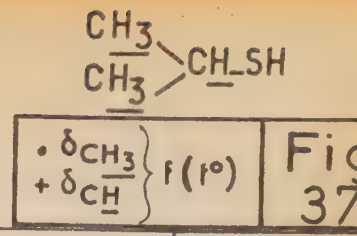
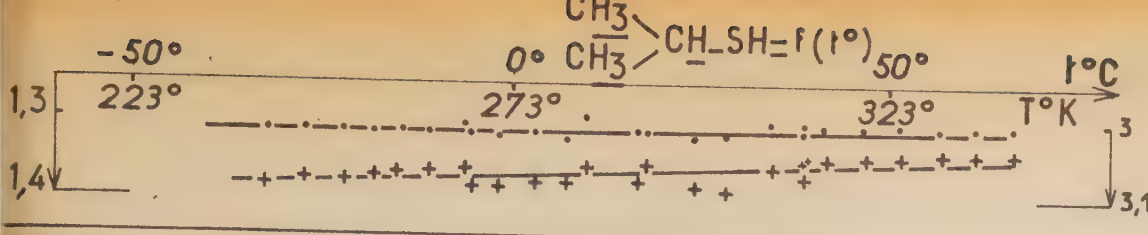


Fig.36

$\delta_{RCH_x} SH$ dans les amines = $f(c_{RSH})$

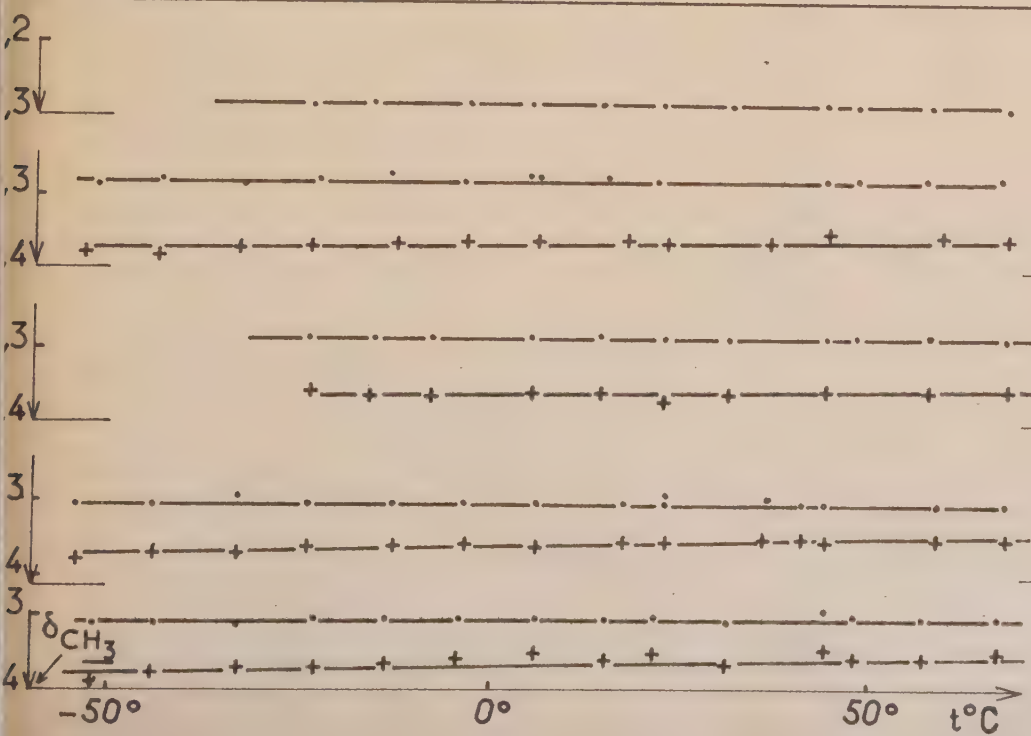




$c_{\text{SH}} \# 0,05$
 $c_{\text{SH}} \# 0,09$
 $c_{\text{SH}} \# 0,47$
 $c_{\text{SH}} \# 0,57$
 $c_{\text{SH}} \# 0,67$
 $c_{\text{SH}} \# 0,78$
 $c_{\text{SH}} \# 0,89$
 $c_{\text{SH}} \# 0,94$
 $c_{\text{SH}} \# 0,99$

$\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{SH}$
et

a



$c_{\text{SH}} \# 0,17$
 $c_{\text{SH}} \# 0,27$
 $c_{\text{SH}} \# 0,35$
 $c_{\text{SH}} \# 0,71$
 $c_{\text{SH}} \# 0,88$

$\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H}$
 CH_3
 CH_3
 N
 C
 H
 O
b

Fig.38

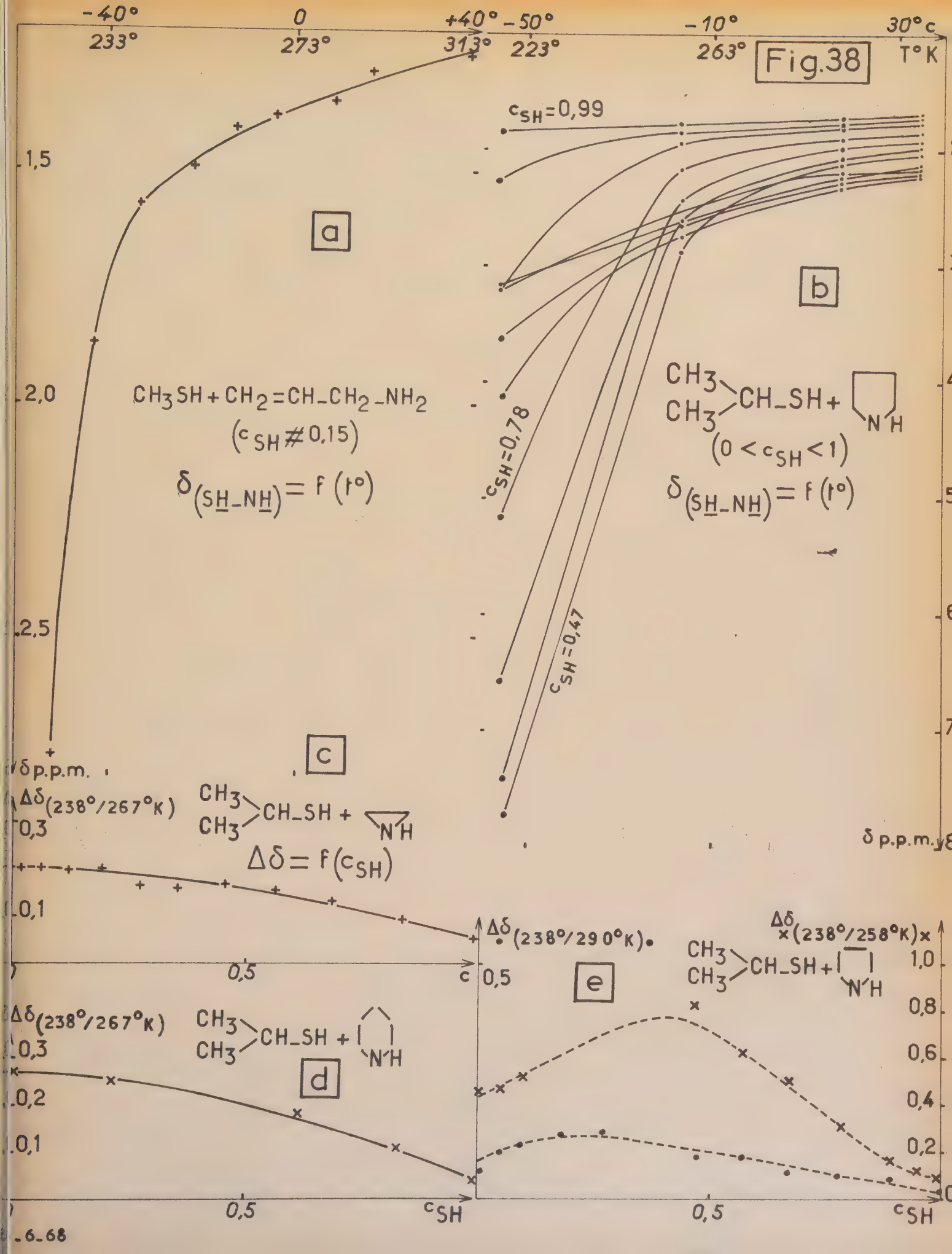
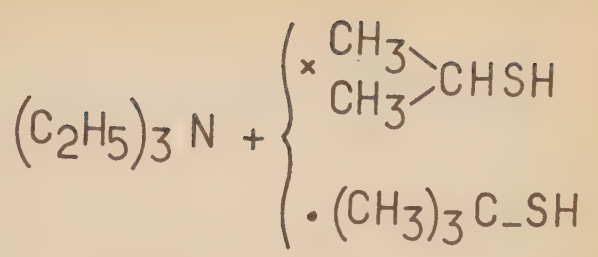
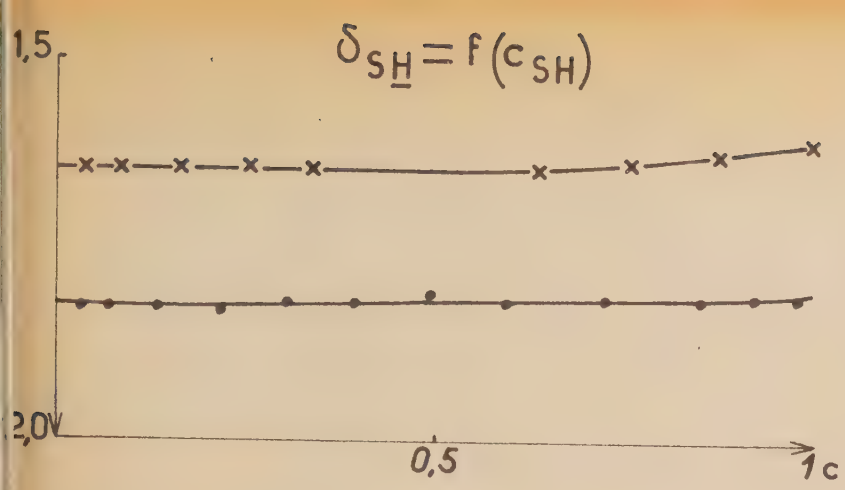
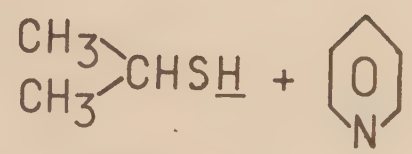
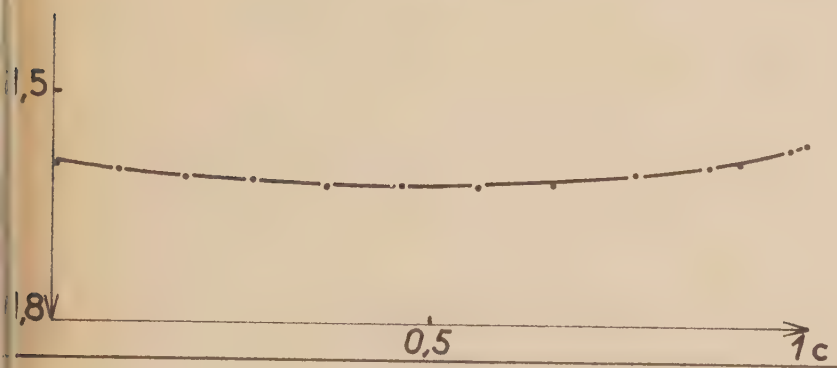


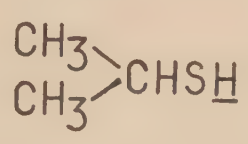
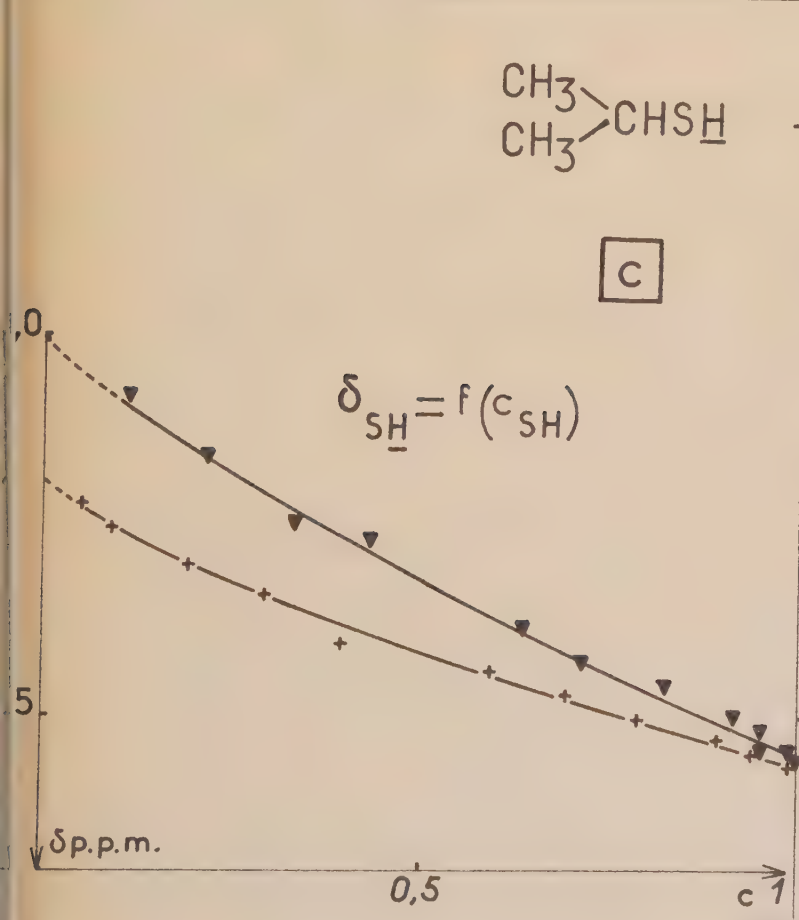
Fig.39



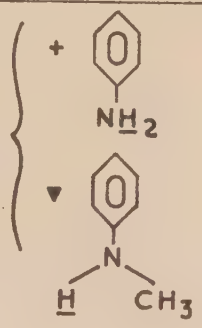
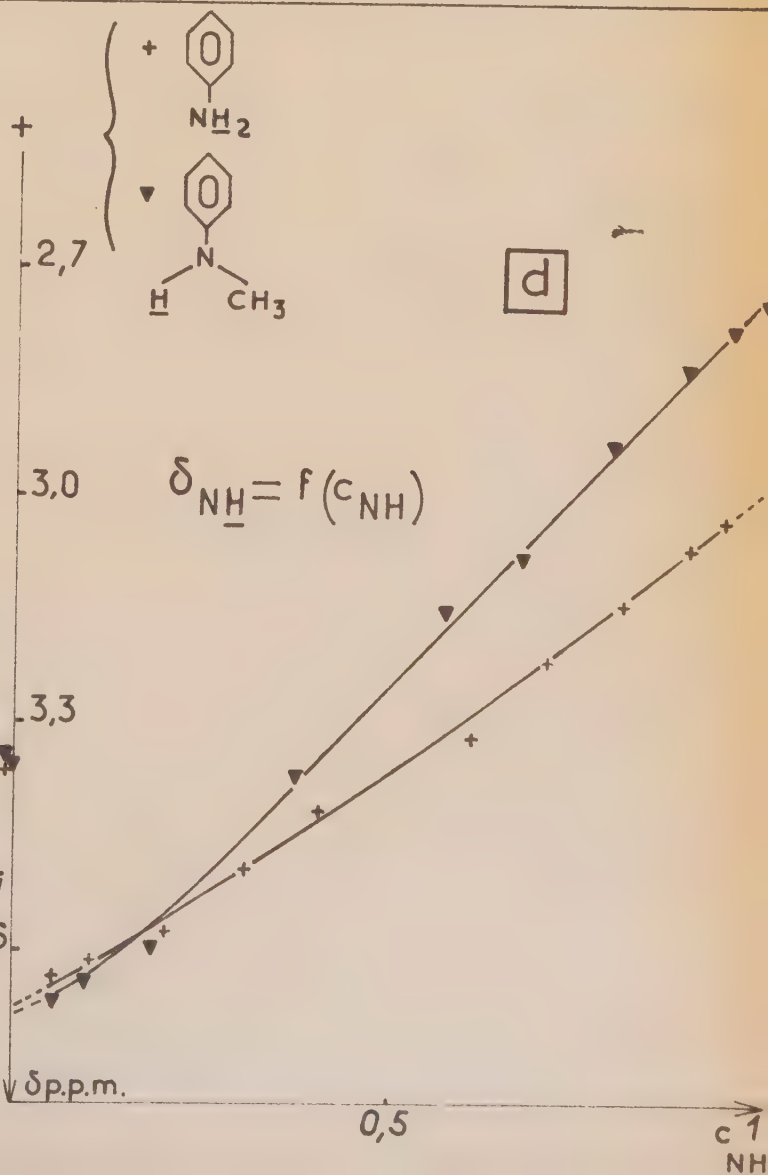
a



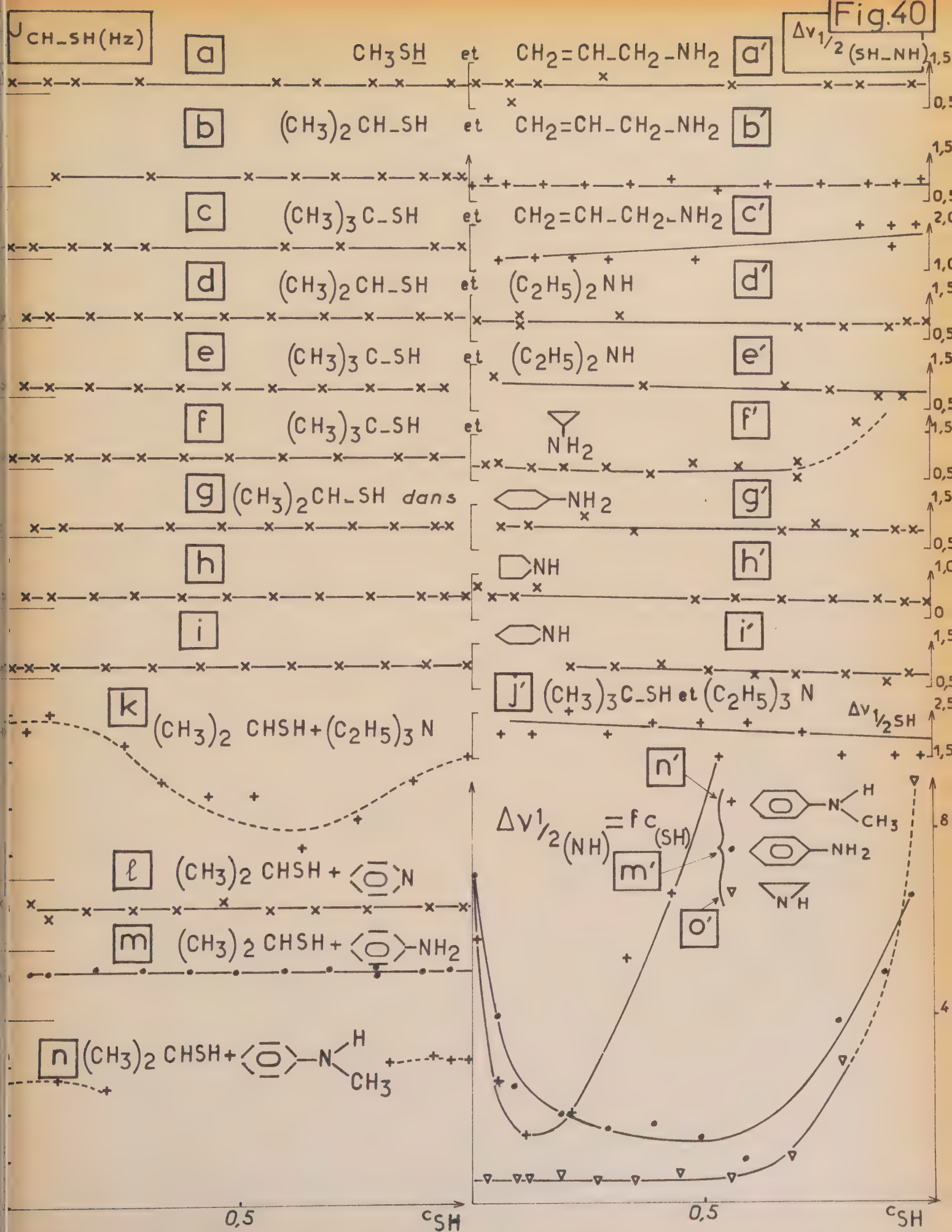
b

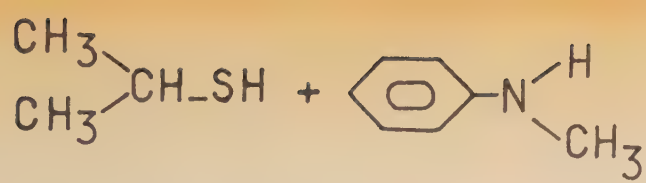


c



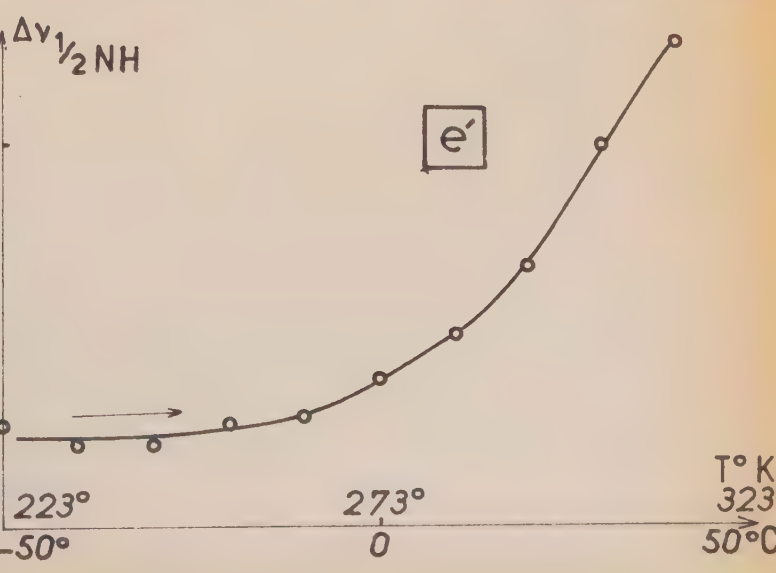
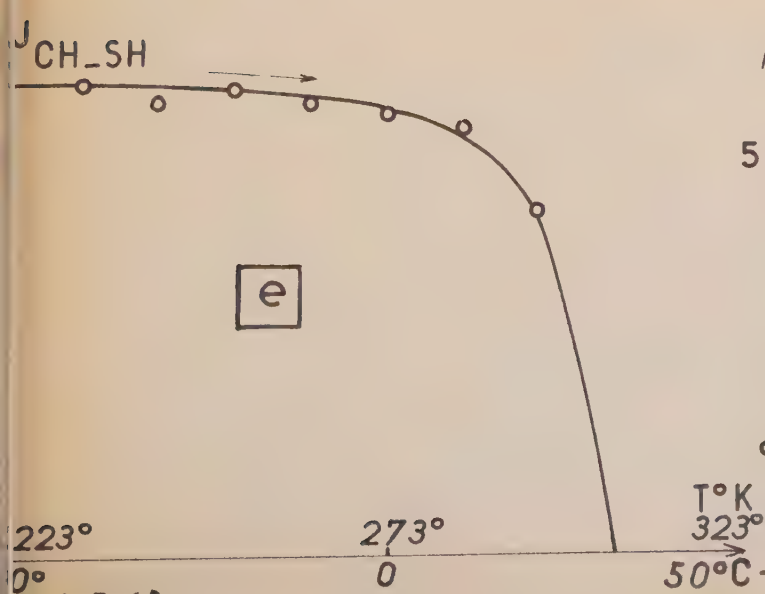
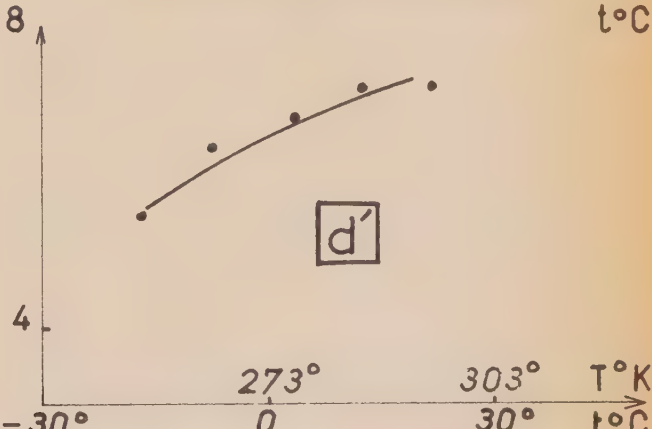
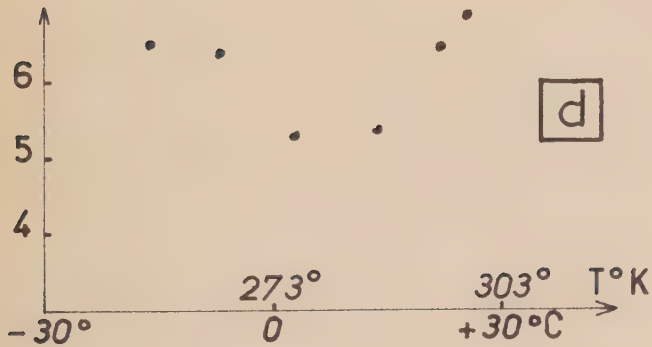
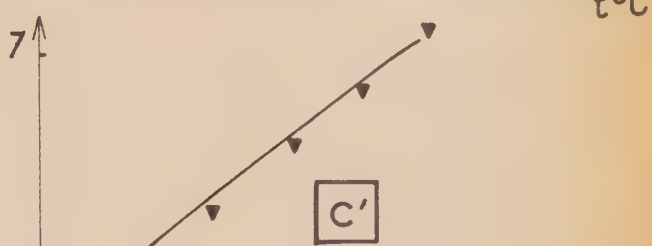
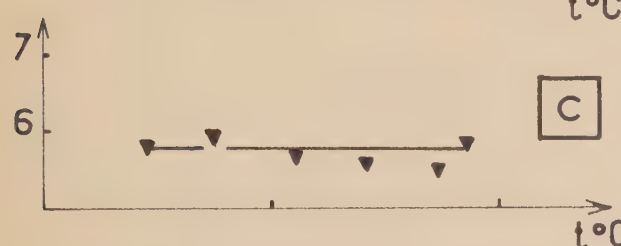
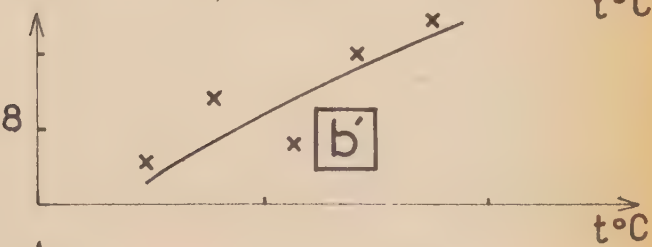
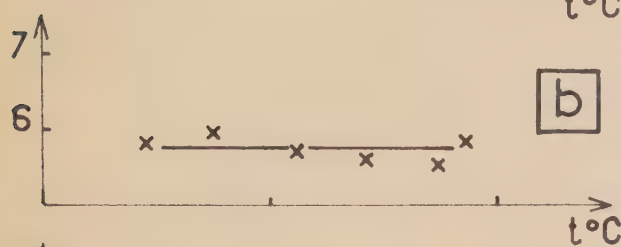
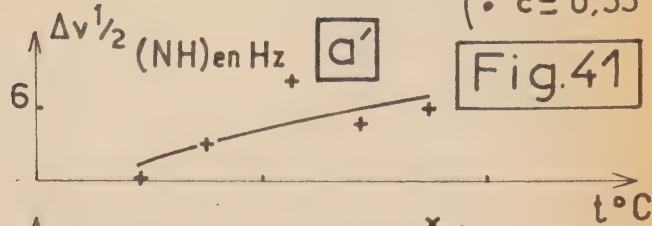
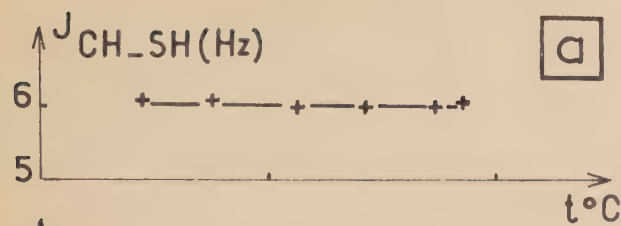
d





$t \neq 4\text{h}$ $\circ c=0,53$
 $t \neq 12\text{h}$ $+ c=0,82$
 $\times c=0,71$
 $\blacktriangledown c=0,63$
 $\bullet c=0,53$

Fig.41



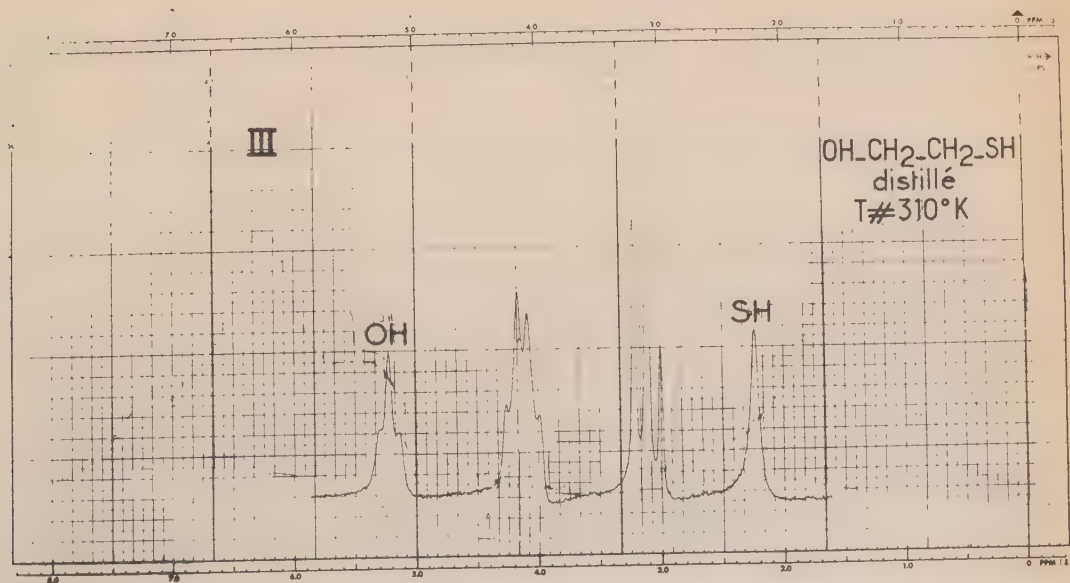
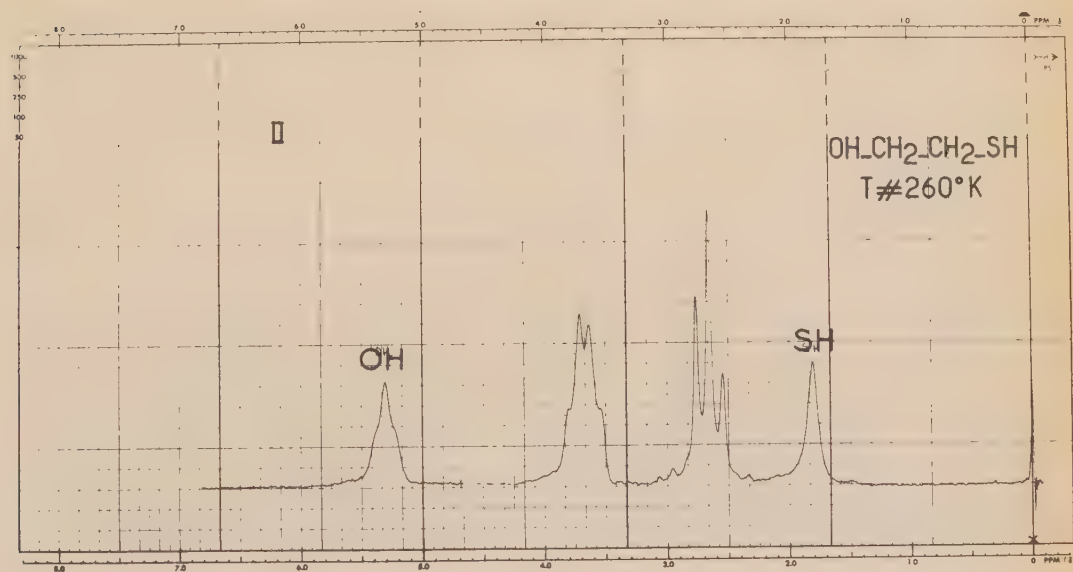
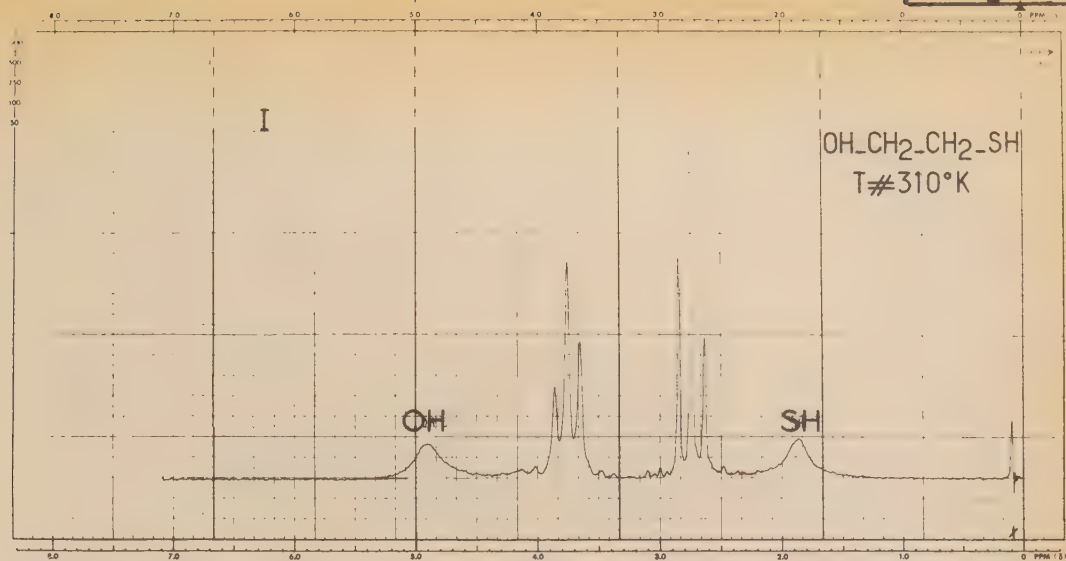


Fig.43

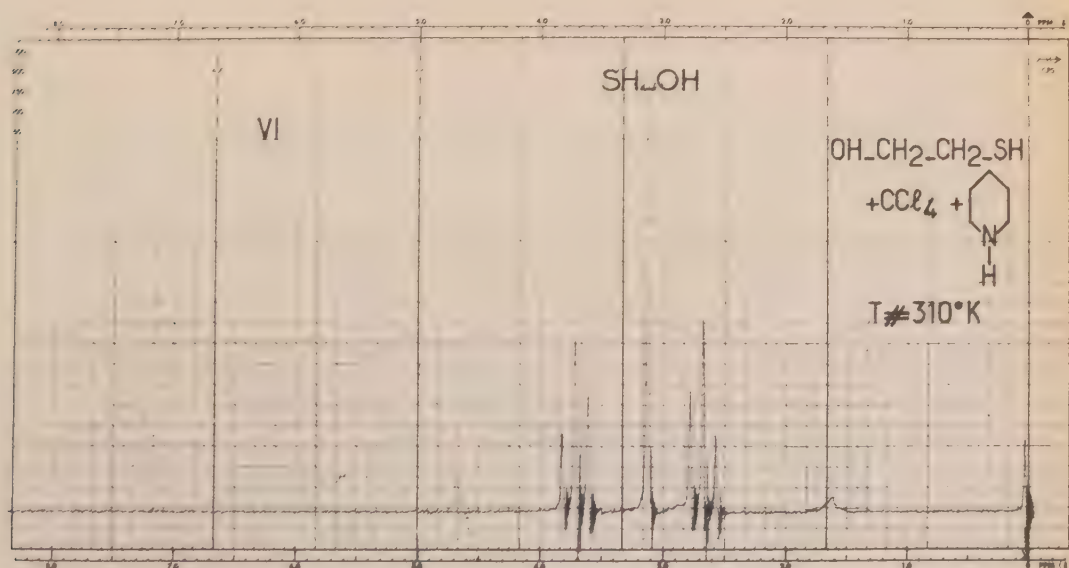
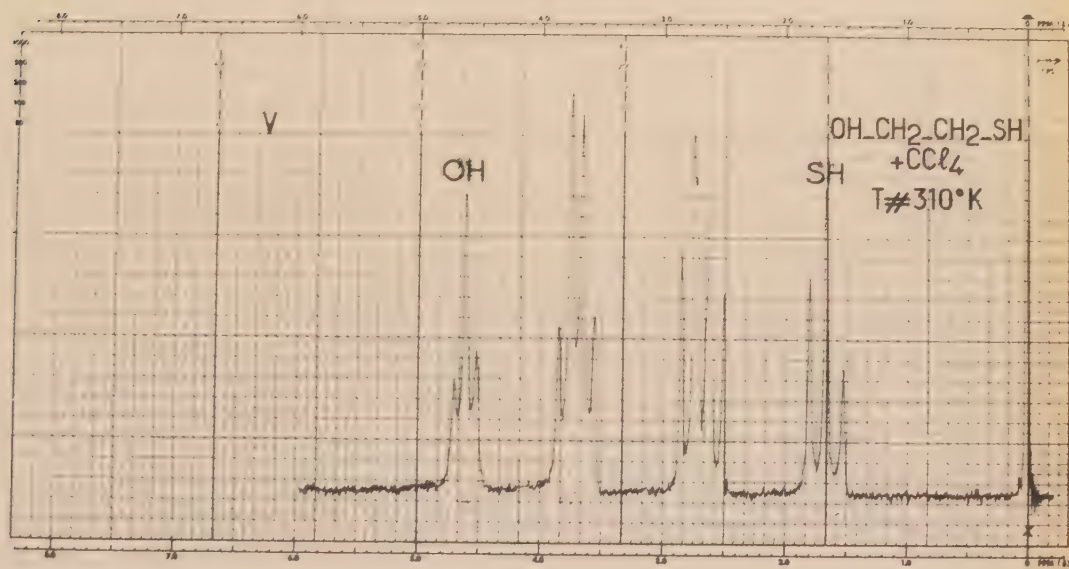
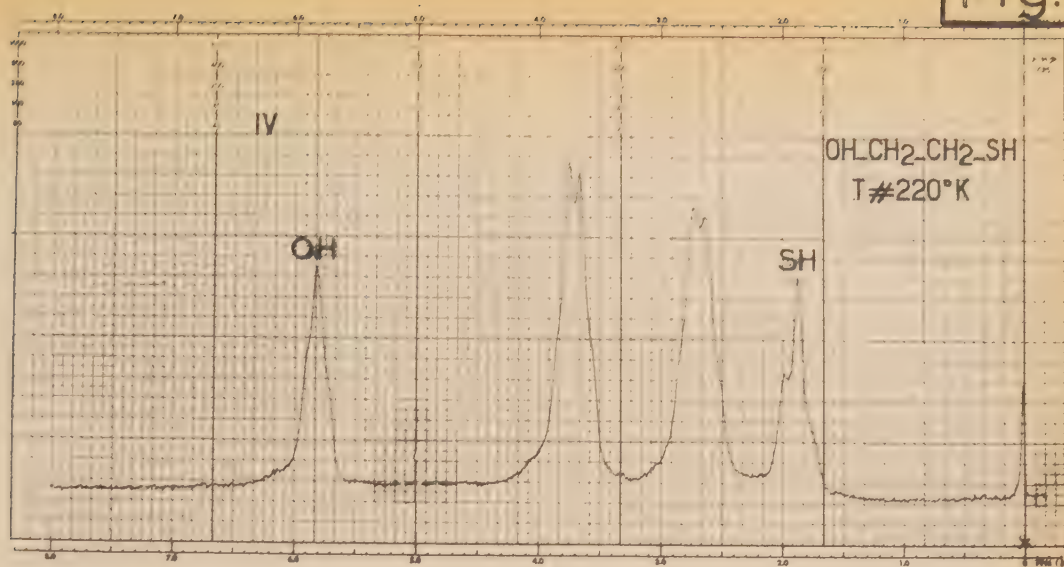


Fig.44

$$\delta \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{CH-SH} = f(c_{\text{SH}})$$

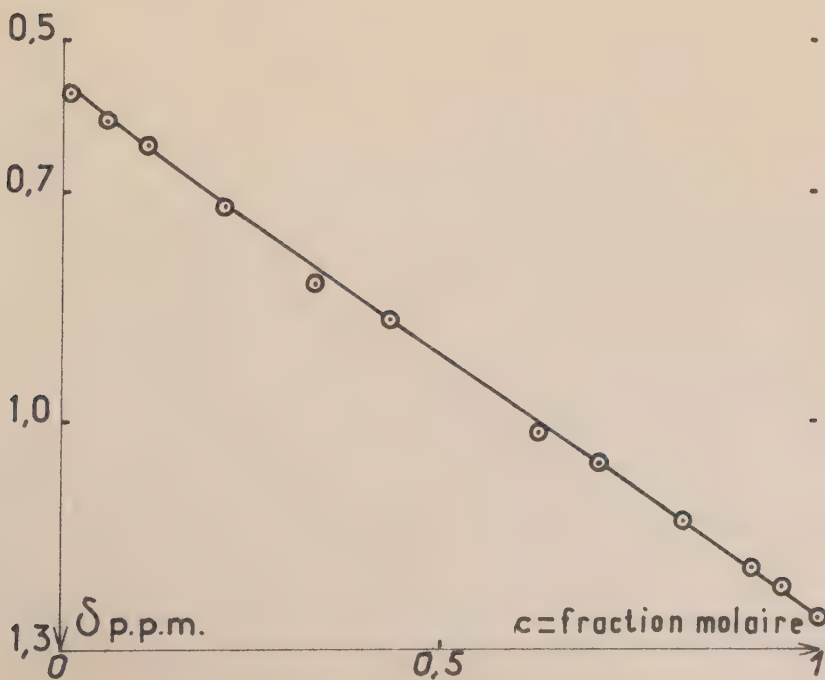
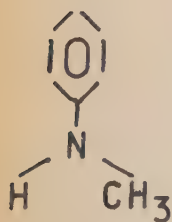
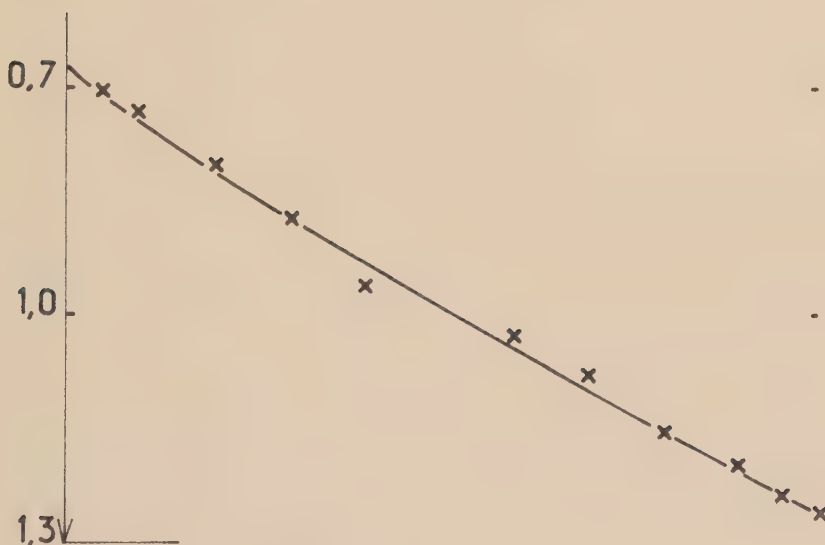
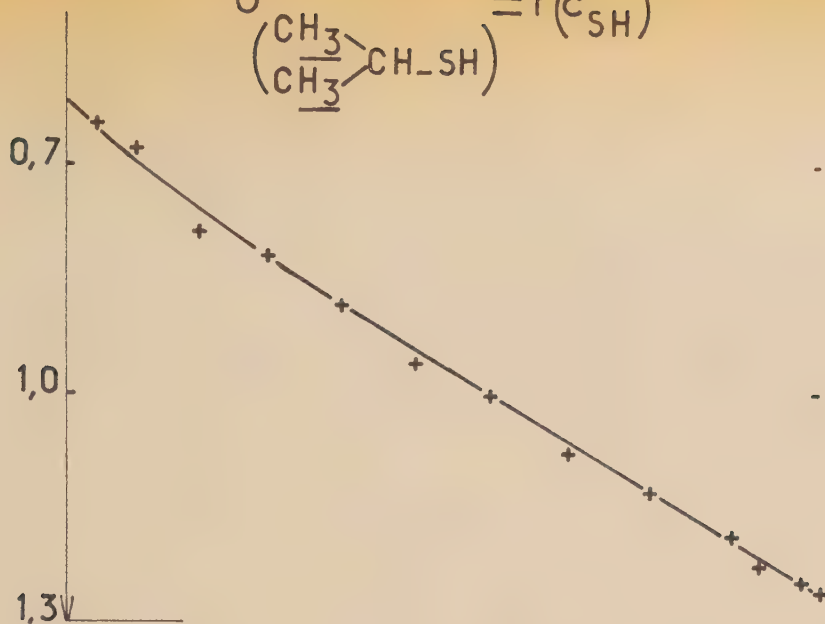
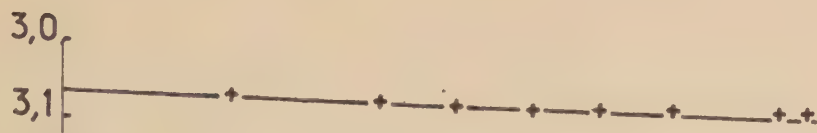
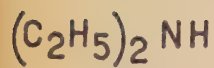
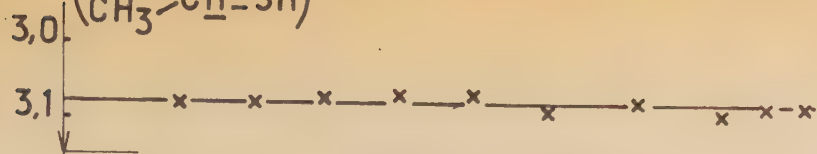
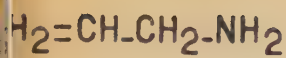
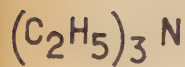


Fig.45

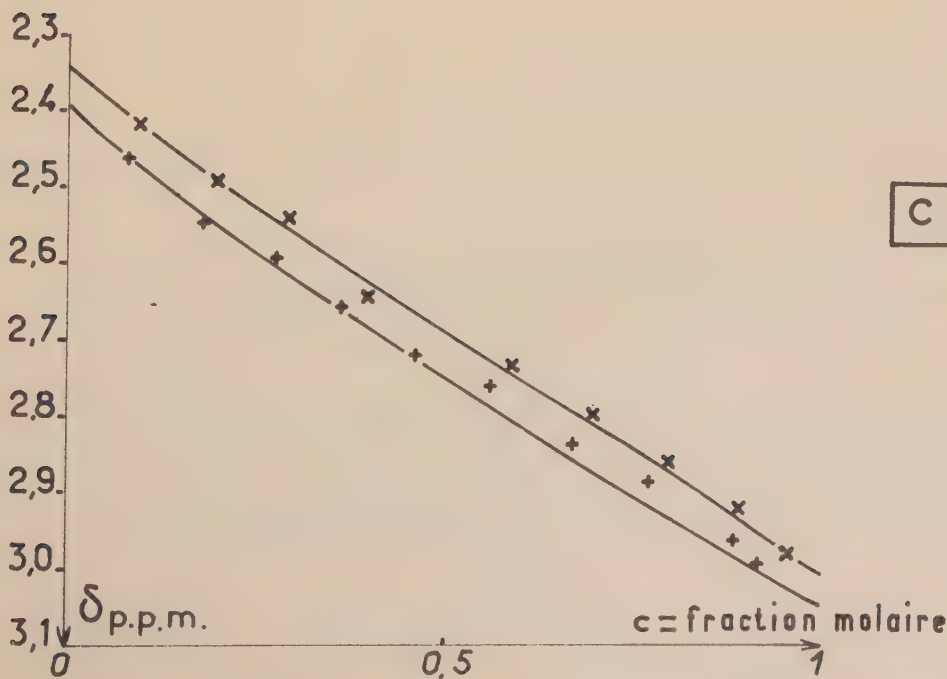
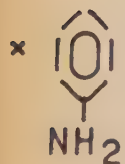
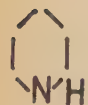
δ (CH₃)₂CH-SH dans les amines = f(c_{SH})



a



b



c



C O N C L U S I O N

Les propriétés diélectriques, de Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.), d'absorption infrarouge, de diffusion Raman, etc... se complètent pour apporter des données sur la structure des molécules. Nous avons appliqué les deux premières à l'étude des thiols aliphatiques : propriétés intra ou intermoléculaires, sous différents états physiques (solide, liquide pur, solution, vapeur), à diverses températures.

Les propriétés diélectriques des thiols nous ont permis : 1°- de déterminer les transitions de phase ; 2°- de préciser l'effet des actions intermoléculaires sur la relaxation diélectrique.

Par Résonance Magnétique Nucléaire, nous avons : 1°- caractérisé la molécule isolée par des mesures à l'état vapeur ; 2°- examiné les actions intermoléculaires dans les liquides (purs, en solution diluée, en fonction de la température).

Alors que de nombreuses recherches avaient été effectuées sur les alcools ROH, les thiols RSH ont été peu examinés, du fait notamment de leur odeur. Le tableau I résume nos principales recherches.

ETUDE DES THIOLS PAR MESURES DIELECTRIQUES

Les mesures diélectriques, limitées aux domaines de fréquences 10^2 - 10^6 Hz et de températures 80-300°K, nous ont apporté des renseignements, d'une part sur les transitions de phase, d'autre part sur les mouvements moléculaires dans les thiols aliphatiques.

o La variation de ϵ' en fonction de la température nous a permis de :

- mettre en évidence divers types de transition : solide-solide (propanes thiols), "verre"-solide (éthane et butane thiols), solide-liquide (pour tous les thiols) ;
- déterminer les domaines d'existence et de stabilité de chacune de ces phases ;
- obtenir des indications sur le degré d'ordre relatif de chacune d'elles.

o Les variations de ϵ'' en fonction de la température ont montré l'existence de l'absorption diélectrique 1° - dans les thiols surfondus, 2° - dans la phase rotationnelle des propanes thiols. Dans le premier cas, il y a identité de comportement des thiols et des autres liquides surfondus (qu'ils soient ou non associés par liaison hydrogène) ; le processus de relaxation est surtout d'ordre coopératif.

En assimilant la température de transition vitreuse T_g à la température T_∞ pour laquelle le temps de relaxation est infini, nous proposons $T_g \approx 70^\circ\text{K}$ pour l'éthane thiol et $T_g \approx 90^\circ\text{K}$ pour le butane thiol.

D'autre part, l'ordre de grandeur des "volumes libres critiques" que nous avons déduit de nos mesures (dans l'hypothèse de LACEDO-LITOVITZ) est très inférieur pour les thiols à celui des alcools homologues (160-380 pour $R=\text{C}_2\text{H}_5$, 170-650 pour $R=\text{C}_4\text{H}_9$). Le phénomène étant coopératif, ceci semble indiquer que, qualitativement, le nombre de molécules participant à la relaxation est plus faible pour les thiols que pour les alcools. Ce résultat va dans le sens du degré de "n-mérisation" qui est plus important pour les premiers, malgré la plus faible dimension de la molécule libre d'alcool. Il est difficile de préciser la contribution des liaisons hydrogène à la relaxation diélectrique. Cependant, le fait que la distribution très importante des temps de relaxation τ comprenne une fraction notable de temps de relaxation faibles par rapport au temps de relaxation maximum τ_0 n'exclut pas la possibilité de réorientation par suite de rupture ou de création de liaisons hydrogène.

Pour obtenir des renseignements quantitatifs, il serait intéressant de reprendre ces études pour des solutions (soit à température plus élevée, soit à fréquence plus élevée), afin de pouvoir déterminer le degré de "n-mérisation" par une méthode analogue à celle utilisée par CONSTANT et coll. pour les acides carboxyliques.

ETUDE DES THIOLS PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Cette étude nous a conduit à mettre au point des techniques de mesure, liées à la volatilité des produits, que nous décrivons dans un paragraphe préliminaire. Nous indiquons d'autre part les méthodes que nous avons utilisées pour l'analyse au second ordre des spectres.

1.- PROPRIETES INTRAMOLECULAIRES

Dans une première étape de ce travail, nous nous sommes proposé de déterminer les paramètres R.M.N. intramoléculaires correspondant aux conditions les plus voisines possible de celles de la molécule isolée. C'est pourquoi nous avons examiné : 1°- les spectres de plusieurs thiols à l'état de vapeur ; 2°- les déplacements chimiques δ à dilution infinie dans un solvant inerte, le cyclohexane. Ceci nous a permis de préciser la perturbation de δ lors du passage liquide $\rightarrow$ gaz (tableau XV).

Les valeurs de δ ainsi obtenues correspondant sensiblement aux monomères RSH, nous les avons reliées à diverses propriétés moléculaires. Nous avons constaté notamment que la ramification en α de SH entraîne des déplacements de δ_{SH} vers les champs faibles, sensiblement additifs. L'écran électronique du proton de SH n'est donc pas modifié dans le sens que conduiraient à prévoir les effets inducteurs de R ou les charges calculées sur S^- et H^+ . Cet écart peut être attribué partiellement à l'anisotropie magnétique des liaisons C-C ; mais les équilibres conformationnels, perturbés par la ramification en α , contribuent sans doute également à cette anomalie. Par contre, l'allongement de la chaîne ou la ramification en β provoquent l'accroissement attendu de l'effet d'écran électronique (figure 10).

Les constantes de couplage $J_{H-S-C-H}$ sont aussi très sensibles à la ramification en α par suite, vraisemblablement, d'une modification de l'équilibre conformationnel au niveau de la liaison S-C.

Enfin, nous avons mis en évidence l'existence de couplages à longue distance $J_{H-S-C-C-H}$.

2.- EFFETS INTERMOLECULAIRES

Ayant précisé les propriétés intramoléculaires des thiols, nous examinons ensuite leur modification par les liaisons intermoléculaires.

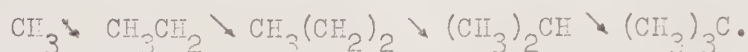
A.- Désassociation

Les courbes représentant les variations de δ_{SH} en fonction de la température (figure 13), ou de la concentration dans un solvant inerte (figure 14) permettent d'étudier l'autoassociation et la désassociation des thiols.

Nous avons établi dans tous les cas la faible autoassociation des thiols RSH à l'état pur ; elle est très inférieure à celle des alcools homologues ROH par exemple (figure 15).

L'allure de la courbe $\delta = f(c)$ est fonction de 3 paramètres que nous avons tenté de préciser : la nature des "n-mères" mis en jeu, les constantes d'équilibres entre monomères et "n-mères", le déplacement chimique δ_n correspondant au proton engagé dans la liaison $R-S-H \cdots \overset{R}{SH}$. Pour cela, nous avons confronté les résultats de méthodes distinctes d'analyse théorique de ces courbes de désassociation. Ceci nous a permis d'établir que les solutions de thiols sont probablement constituées essentiellement de dimères et de monomères, et que les constantes d'équilibre sont comprises entre 0 et 0,1. Nous avons discuté du rôle de la précision des diverses approches théoriques, et mis en garde contre l'optimisme de plusieurs auteurs à cet égard.

La comparaison des courbes de désassociation des thiols RSH montre que l'autoassociation décroît légèrement dans l'ordre :



Cet ordre, contrairement à celui de " δ_{SH} monomère" reflète bien les propriétés électroniques de R.

B.- Complexation

Après les associations $SH \cdots SH$, nous avons examiné le cas, plus général, des complexations $SH \cdots B$ (B étant un solvant basique oxygéné ou azoté).

Nous avons observé (figure 25) que le déplacement chimique δ_{SH} peut varier de 1,5 p.p.m. pour les solvants de forte basicité (hexaméthylphosphoramide). Cette gamme de variation est de l'ordre de grandeur de celle relative à d'autres protons "peu acides" (protons d'halogénoalcane, ou de dérivés acétyléniques vrais).

L'analyse des courbes de complexation permet de déterminer l'ordre de grandeur des constantes d'équilibre ($K \neq 0,1$) et des enthalpies de liaison ($|\Delta H| \neq 1,5 \text{ Kcal.mole}^{-1}$).

Par ailleurs, la comparaison des courbes $\delta = f(c)$ relatives à un même thiol dans divers solvants basiques fournit des renseignements sur les propriétés d'accepteurs de proton de ces bases (donc avec certaines réserves sur la "basicité"). A cet égard, nos résultats sont, dans l'ensemble, en bon accord avec l'échelle des intensités de la liaison hydrogène déduite de l'emploi d'une autre "sonde" : le proton du chloroforme (figure 20).

De même, la comparaison d'une série de thiols dans un même solvant

basique permet, en principe, de dégager une échelle des propriétés de donneurs de protons des thiols. Nous montrons que celles-ci sont peu influencées par l'allongement ou la ramification de R ; mais l'ordre observé est cohérent avec celui qui ressortait des propriétés d'autoassociation.

Dans le même ordre d'idées, afin de préciser le caractère acceteur de proton du soufre de SH, nous avons opposé les thiols à différents protons "acides" (CHCl_3 , ROH, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). L'analyse des courbes $\delta = f(c)$ obtenues dans les solutions de chloroforme (figure 31) suggère l'existence de complexes impliquant deux molécules de chloroforme pour une molécule de thiol.

C.- Echanges

Enfin, nous avons examiné la mobilité du proton de SH vis à vis des échanges de type SH-SH, SH-NH ou SH-OH. Nous montrons que le proton de SH s'échange beaucoup moins facilement que celui de OH.

Dans les mélanges thiols-amines, nous distinguons 3 comportements :

- lorsque l'azote ne porte pas d'hydrogène (amines tertiaires), la complexation étudiée au § B est prédominante; on peut observer (triéthylamine par exemple) des modifications du couplage apparent $J_{\text{CH-SH}}$ qui suggèrent l'apparition d'un échange SH-SH ;

- dans le cas des amines aromatiques (anilines -figure 39 c,d-) les signaux SH et NH restent distincts dans tout le domaine de concentration ; mais des phénomènes d'échange SH.... SH peuvent être décelés par la disparition de la structure du couplage $J_{\text{CH-SH}}$ et l'élargissement concomitant des raies ;

- dans les amines aliphatiques primaires ou secondaires, cyclaniques ou hétérocycliques (figure 35), les échanges SH-NH sont plus rapides : il y a coalescence des signaux de SH et de NH. Cette coalescence persiste à 223°K.

Enfin, les échanges SH.... OH sont généralement trop lents pour être décelés.

En résumé, nous avons essayé d'apporter une contribution à une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques des thiols RSH, en pensant que cette étude, jointe à d'autres recherches spectrales, aidera à mieux comprendre quelques processus biologiques.

A N N E X E

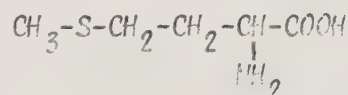
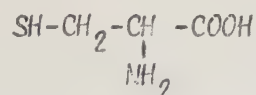
REMARQUES SUR LE RÔLE DE SH EN BIOLOGIE ET EN PHARMACOLOGIE

H₂S

L'hydrogène sulfuré apparaît lors de la putréfaction de matières organiques soufrées ; sa présence dans l'intestin est le résultat de l'action de la flore bactérienne sur des produits du métabolisme des aminoacides soufrés : cystéine et méthionine.

Soufre protéique

C'est la forme la plus importante du soufre organique. Le soufre des protéides appartient essentiellement à deux aminoacides : cystéine et méthionine :



L'un et l'autre sont importants dans les processus métaboliques.

La cystéine joue un très grand rôle grâce à son groupe thiol. Il peut s'oxyder réversiblement en disulfure



L'oxydo-réduction réversible de la cystéine se retrouve dans un tripeptide : le glutathion (glutamylcystéinyl-glycine). Il intervient comme "transporteur d'hydrogène" et participe au maintien du potentiel redox intracellulaire.

Le groupement SH de la cystéine intervient dans les réactions enzymatiques. De nombreux enzymes exigent des groupements SH libres pour réagir (papaïne).

Diverses substances aromatiques sont détoxiquées par combinaison avec la cystéine acétylée. C'est le cas du bromobenzène et du naphthalène qui sont transformés en dérivés mercapturiques.

La méthionine intervient comme agent indispensable aux réactions de transméthylation et transsulfuration.

Liaisons S-S

Ces liaisons sont stables et assurent, avec les liaisons hydrogène, la structure tertiaire des holoprotéines. Elles unissent, sous forme de cystine, deux molécules de cystéine.

De telles liaisons réunissent soit deux parties de la même séquence d'acides aminés, soit deux séquences distinctes.

La perte d'activité biologique de certaines protéines par dénaturation s'accompagne parfois de la rupture de liaisons S-S. Pour certains enzymes, la création de telles liaisons va modifier l'architecture de la molécule, et entraver le fonctionnement du centre actif.

Médicaments à base de groupements thiols.

Le B. A. L. (British anti lewisit) = dimercaptopropanol, est employé dans les intoxications par les métaux lourds : Hg, Pb, etc... Grâce à son groupement SH, il peut fixer ces métaux et faciliter ainsi leur élimination.

En résumé, le groupement SH joue un très grand rôle en chimie biologique. Il favorise :

- les réactions d'oxydoréduction comme transporteur d'hydrogène ;
- les réactions de détoxication ;
- les réactions enzymatiques ;
- les réactions de transsulfuration.

Les liaisons S-S, très stables, interviennent dans la structure tertiaire des protéines.

BIBLIOGRAPHIE

1. - R.J. ABRAHAM. - Mol. Phys. 4, 369, 1961.
2. - R.J. ABRAHAM, J. POPLÉ et H.J. BERNSTEIN. - Can. J. Chem. 36, 1302, 1958.
3. - G. ADAM. - J. Chem. Phys. 43, 662, 1965.
4. - G. ADAM et J.H. GIBBS. - J. Chem. Phys. 43, 139, 1965.
5. - M. ALFI Jr et A.E. FLÖRIN. - J. Phys. Chem. 72, 550, 1968.
6. - G. ALLEN et R.O. COLCLOUGH. J. Chem. Soc. 3912, 1957.
7. - A. ALLERHAND. - Dissert. Abst. U. S. A. 24, 986, 1963.
8. - P.J. ANTIKAINEN et K. TEVANEN. - Suomen Kemistilehti. 35, Pt B, 224, 1962.
9. - J.T. ARNOLD et M.E. PACKARD. - J. Chem. Phys. 19, 1608, 1951.
- 10.- R. ARNOULT, A. LEBRUN, C. BOULLET. - Arch. Sci. (Genève) 9, 44, 1957.
- 11.- R. ARNOULT, A. LEBRUN, G. MORIAEZ, M. MORIAEZ et R. WIELELLER. -
Arch. Sci. (Genève) 10, 48, 1957.
- 12.- F.M. ARSHID, C.H. GILES, E.C. Mc LURE, A. OGILVIE, T.J. ROSE, J.C. EATON.-
J. Chem. Soc. 67, 1955.
- 13.- D. BARON et N. LUMBROSO-BADER. - J. Chim. Phys. 10, 1416, 1966.
- 14.- S.S. BATZANOV et V.I. PAKOMOV. - Z. F. K. H. 30, 142, 1956.
id 31, 170, 1957.
- (*) 15.- J.A. BELL et W.H. SNIDER. - J. Chem. Educ. 44, 200, 1967.
- 16.- L.J. BELLAMY et R.J. PACE. - Spectrochim. Acta. 22, 525, 1966.
17. -J. BENKO. - Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 21, 351, 1959.
- 18.- J. BIAIS, B. LEMANCEAU, C. LUSSAN. - J. Chim. Phys. 64, 6, 1019, 1967.
- 19.- P. BLADON et N. M. D. BROWN. - Communication privée. 1965.
20. -F. BLOCH. - C. R. Acad. Sci. 206, 639, 1938 - 206, 1733, 1938.
- 21.- P.D. BOYER. - The Enzymes. Acad. Press. Inc. New-York 1959.
- 22.- C. BROT et M. MORIAEZ. - Colloque Ampère Eindhoven 1962.
- 23.- C. BROT, M. MAGAT, L. REINISCH. - Kolloid. Z. 134, 101, 1953.
- 24.- C.A. BUEHLER, T.S. GARDNER et M.S. CLEMENS. - J. Org. Chem. 2, 167, 1938.
- 25.- M.O. BULANIN, G.S. DENISOV et R.A. PUSKINA. - Opt. i. Spek. 6, 754, 1959.
- 26.- A.A. BURROWS et L. HUNTER. - J. Chem. Soc. 4118, 1952.
- 27.- V.F. BYSTROV et A.U. STEPANYANTS. - J. Mol. Spectr. 21, 3, 241, 1966.
- (*) 14 a. - H.L. BAULD YONG SUNG REM. - J. Org. Chem. 33, 1303, 1968

- 29.- J.R. CAVANAUGH et B.P. DAILEY.- J. Chem. Phys. 34, 1099, 1961.
- 30.- N.F. CHAMBERLAIN. - Anal. Chem. 31, 56, 1959.
- 31.- CHEN-KO et WEI-CH'VAN LIN. - J. Chinese Chem. Soc. 11, 1, 1964.
- 32.- F.F. CLEVELAND, M.J. MURRAY et R.H. SAUNDERS. - Phys. Rev. 61, 386, 1943.
- 33.- R.H. COLE. - J. Chem. Phys. 42, 637, 1965.
- 34.- R.H. COLE et K.S. COLE. - J. Chem. Phys. 9, 431, 1941.
- 35.- R.H. COLE et D.W. DAVIDSON. - J. Chem. Phys. 20, 1389, 1952.
- 36.- A.R.H. COLE, L.H. LITTLE et A.J. MICHELL. - Spectrochim. Acta. 21, 1169, 1965.
- 37.- L.D. COLEBROOK et D.S. TARBELL. - Proc. Natl. Acad. Sci. 47, 993, 1961.
- 38.- E. CONSTANT, R. de NAVRECHIN -
R. LIEABERT, Y. LEROY -
L. RACZY, E. CONSTANT, M. MORIAMEZ - 11^{ème} Colloque Ampère,
Eindhoven 307-326, 1962.
- 39.- M.J. COPLEY, C.S. MARVEL et E. GINSBERG. - J. Am. Chem. Soc. 61, 3161, 1939.
- 40.- R.W. CROWE et C.P. SMYTH. - J. Am. Chem. Soc. 72, 1098, 1950.
- 41.- B.P. DAILEY et J.N. SHOOLERY. - J. Am. Chem. Soc. 77, 3977, 1955.
- 42.- G. DALMAN et G. GORIN. - J. Org. Chem. 26, 4682, 1961.
- 43.- J.P. DANEHY et C.J. NOEL. - J. Am. Chem. Soc. 82, 2511, 1960.
- 44.- J.C. DAVID et H.E. ALLAM. - Spectrochim. Acta. 21, 841, 1965.
- 45.- D.W. DAVIDSON. - Can. J. of Chem. 39, 571, 1961.
- 46.- D.W. DAVIDSON. - Can. J. of Chem. 39, 2139, 1961.
- 47.- D.W. DAVIDSON et R.H. COLE. - J. Chem. Phys. 19, 1484, 1951.
- 48.- J.C. DAVIS Jr. et K.S. PITZER. - J. Phys. Chem. 64, 886, 1960.
- 49.- J.C. DAVIS, K.S. PITZER et C.N.R. RAO. - J. Phys. Chem. 64, 1744, 1960.
- 50.- E. DAYAN et P. SCHUSTER. - C.R. Acad. Sci. 266, B, 262, 1968.
- 51.- P. DEBYE. - Polar Molecules Dover Publication 1929.
- 52.- D. DECROOCO. - Bull. Soc. Chim. France. 127, 1964.
- 53.- R.H. DEDEKEN, J. BROEKHUYSEN, J. BECHET et A. MORTIER. - Biochim. et
Biophys. Acta. 19, 45, 1956.
- 54.- W.H. DEJEU, J. ANGADGAUR et J. SMIDT. - Rec. Trav. Chim. 84, 11, 1621, 1965.
- 55.- G.D. DENISOV. - Opt. i. Spek. 11, 428, 1961.
- 56.- D.J. DENNEY. - J. Chem. Phys. 30, 1019, 1959.
- 57.- D.J. DENNEY et R.H. COLE. - J. Chem. Phys. 23, 1767, 1955.

- 58.- R.L. DENYER, A. GILCHRIST, J.A. PEGG, J. SMITH, T.E. TOMLINSON et LE. SUTTON.
- J. Chem. Soc. 3889, 1955.
- 59.- L.M. ELLIS Jr et E.E. REID. - J. Am. Chem. Soc. 54, 1674, 1932.
- 60.- D.P. EYMANN et R.S. DRAGO. - J. Am. Chem. Soc. 88, 8, 1617, 1966.
- 61.- J.A. FAUCHER et J.V. KOLESKE. - Phy. Chem. Glasses 7, 6, 202, 1966.
- 62.- T.J. FINDLAY, J.S. KENIRY, A.D. KIDMAN et V.A. PICKLES. - Trans. Faraday.
Soc. 63, 846, 1967.
- 63.- H.L. FINKE, D.W. SCOTT, M.E. GROSS, G. WADDINGTON et H.M. HUFFMAN. -
J. Am. Chem. Soc. 74, 2804, 1952.
- 64.- F.K. FONG, J.P. Mc TAGUE, S.K. GARG et C.P. SMYTH. - J. Phys. Chem.
70, 11, 3567, 1966.
- 65.- S. FORSEN. - Acta Chem. Scand. 13, 1472, 1959.
- 66.- R.C. FORT Jr et T.R. LINDSTROM. - Tetrahedron Letters 23, 8, 3227, 1967.
- 67.- R. FOSTER et C.A. FYFE. - Trans. Faraday. Soc. 61, 1626, 1965.
- 68.- R. FOSTER et C.A. FYFE. - Trans. Faraday. Soc. 62, 1400, 1966.
- 69.- R. FOSTER et C.A. FYFE. - Nature, 213, 591, 1967.
- 70.- H. FRANCOIS. - Bull. Soc. Chim. France. 513, 1962.
- 71.- M.J. FRAZER et W. GERRARD. - Nature, 204, 1299, 1964.
- 72.- M. FREYMANN et R. FREYMANN. - Colloque Ampère Bordeaux 1963.
- 73.- M. FREYMANN et G. MAVEL. - J. Phys. 24, 319, 1963.
- 74.- M. FREYMANN, R. FREYMANN et M. JAFFRAIN. - 11^{ème} Colloque Ampère, 362, 1962.
- 75.- R. FREYMANN. - Spectre infrarouge et structure moléculaire. Gauthier-
Villars, 1947.
- 76.- R. FREYMANN. - N. M. R. in Chemistry. Academic Press. 1965.
- 77.- R. FREYMANN, M.M. MARCIACQ-ROUSSELOT. - Communication privée, I.I.T.
N. M. R. 1967.
- 78.- H. FRÖHLICH. - Theory of Dielectrics. Oxford Clarendon Press. 1958.
- 79.- T. FUKUMI, Y. FUJIWARA, Y. ARATA et S. FUJIWARA. - Bull. Chem. Soc. Japan,
41, 41, 1968.
- 80.- A.D. GIACOMO et C.P. SMYTH. - J. Am. Chem. Soc. 78, 2032, 1956.
- 81.- C. GIESSNER-PRETTRE. - Thèse Paris. 1963.
- 82.- I.M. GINSBURG. - Opti. i. Spek. 17, 57, 1964.
- 83.- I.M. GINSBURG et L.A. LOGINOVA. - Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R. 156,
1382, 1964.
- 84.- P. GIRARD et D. ABADIE. - Bull. Soc. Chim. Fr. 12, 207, 1945.

- 85.- S.H. GLARUM. - J. Chem. Phys. 33, 639, 1960.
- 86.- W. GORDY et S.C. STANSFORD. - J. Am. Chem. Soc. 62, 497, 1940.
- 87.- V.S. GRIFFITHS et G. SOCRATES. - J. Mol. Spect. 21, 3, 302, 1966.
- 88.- G.B. GUTHRIE et J.P. Mc CULLOUGH. - J. Phys. Chem. Solids. 18, 1, 53, 1961.
- 89.- D.HADŽI. - Hydrogen bonding. Pergamon Press, 1959.
- 90.- W.E. HAINES, R.V. HELM, C.W. BAILEY et J.S. BALL. - J. Phys. Chem. 58, 270, 1954.
- 91.- W.E. HAINES, R.V. HELM, G.L. COOK et J.S. BALL. - J. Phys. Chem. 60, 549, 1956.
- 92.- M.W. HANNA et A.L. ASBAUGH. - J. Phys. Chem. 68, 811, 1964.
- 93.- T.G. HEAFIELD, G. HOPKINS et L. HUNTER. - Nature 149, 218, 1942.
- 94.- J.C. HINDMAN, A. SVIRNICKAS et W.B. DIXON. - J. Chem. Phys. 47, 4658, 1967.
- 95.- G. HOPKINS et L. HUNTER. - J. Chem. Soc. 638, 1942.
- 96.- C.M. HUGGINS, G.C. PIMENTEL et J.N. SHOOLERY. - J. Phys. Chem. 60, 1311, 1956.
- 97.- B. HUNT et J.G. POWLES. - Proc. Phys. Soc. 88, 513, 1966.
- 98.- K.W. HUNTEN et O. MAAS. - J. Am. Chem. Soc. 51, 153, 1929.
- 99.- E.C.E. HUNTER et J.R. PARTINGTON. - J. Chem. Soc. 2062, 1931.
- 100.- E.C.E. HUNTER et J.R. PARTINGTON. - J. Chem. Soc. 2812, 1931.
- 101.- P. HUYSKENS, R. HENRY et G. GILLEROT. - Bull. Soc. Chim. France. 720, 1962.
- 102.- P. HUYSKENS, Th. ZEEGERS-HUYSKENS. - Bull. Soc. Chim. Belge. 70, 511, 1961.
- 103.- M. JAFFRAIN. - Thèse Paris 1967.
- 104.- M.L. JOSIEN. - J. Chim. Phys. 245, 1964.
- 105.- M.L. JOSIEN et P. SAUMAGNE. - Bull. Soc. Chim. France. 937, 1956.
- 106.- M.L. JOSIEN, P. DIZABO et P. SAUMAGNE. - Bull. Soc. Chim. France. 423, 1957.
- 107.- M.L. JOSIEN, J.P. LEICKNAM et N. FULSON. - Bull. Soc. Chim. France. 188, 1958.
- 108.- P. JOUVE. - Thèse Paris, 1965.
- 109.- P. JOUVE, G. WIDENLOCHER et E. DAYAN. - C.R. Acad. Sci. 257, 1079, 1963.
- 110.- J. JULIEN, H. STAHL-LARIVIERE et A. TRAUTMANN. - Bull. Soc. Chim. France. 7, 2398, 1966.
- 111.- I.A. KAKOVSKII. - Z. Vse. Khim. Ob. im. P.I. 5, 598, 1960.
- 112.- K. KAMIYOSHI et T. FUJIMURA. - J. Phys. Rad. 23, 311, 1962.
- 113.- C.R. KANEKAR, G. GOVIL, C.L. KHETRAPAL et M.M. DHINGRA. - Proc. Indian.Sci. 65, A, 265, 1967.
- 114.- E.R. KEARNS. - J. Phys. Chem. 65, 314, 1961.
- 115.- C.E. KENDALL. - Chem. and Ind. (London), 211, 1944.

- 116.- I. KHIDE. - Nucl. Sci. Abs. 19, 2731, 1965.
- 117.- J.G. KIRKWOOD. - J. Chem. Phys. 7, 911, 1939.
- 118.- R.E. KLINCK et J.B. STOTHERS. - Can J. Chem. 44, 1, 37, 1966.
- 119.- S. KONDO. - Bull. Chem. Soc. Japan. 38, 4, 527, 1965.
- 120.- S. KONDO. - Memors of Osaka University of Liberal Arts and Education.
Serie B, 6, 25, 1947.
- 121.- R. KONO, G.E. Mc DUFFIE et T.A. LITOVITZ. - J. Chem. Phys. 44, 965, 1966.
- 122.- M. KREEVOY, D.S. SAPPENFIELD et W. SCHWABACHER. - J. Phys. Chem. 69,
2287, 1965.
- 123.- M.M. KREEVOY, E.T. HARPER, R.E. DUVALL, H.S. WILCUS et L.T. DITSCH. -
- J. Am. Chem. Soc. 82, 4899, 1960.
- 124.- V.N. KRISHNAMURTHY et S. SOUNDARARAJAN. - J. Org. Chem. 31, 12, 4300, 1966.
- 125.- K.KRYNIKI et J.G. POWLES. - Proc. Phys. Soc. 83, 983, 1964.
- 126.- R. KUBO. - J. Phys. Soc. Japan. 12, 570, 1957.
- 127.- L.P. KUHN. - J. Am. Chem. Soc. 74, 2494, 1952.
- 128.- I.D. KUNTZ. - Communication privée 1968.
- 129.- E.N. LASSETTRE. - Chem. Rev. 20, 259, 1937.
- 130.- W.M. LATIMER. - Chem. Rev. 44, 59, 1949.
- 131.- P. LAZLO et D.H. WILLIAMS. - J. Am. Chem. Soc. 88, 12, 2799, 1966.
- 132.- G. LE FLOCH, S. LE MONTAGNER, M.M. ROUSSELOT, - J. Phys. Rad. 23, 959, 1962.
- 133.- S. LE MONTAGNER. - Thèse Paris, 1956.
- 134.- P.L. LEVINS et Z.B. PAPANASTASSIOU. - J. Am. Chem. Soc. 87, 826, 1965.
- 135.- J.J. LINDBERG. - Paperi ja P.U.U 37, 206, 1955.
- 136.- T.A. LITOVITZ et G.E. Mc DUFFIE. - J. Chem. Phys. 39, 729, 1963.
- 137.- A.B. LITTLEWOOD et F.W. WILLMOTT. - Trans. Faraday. Soc. 62, 12, 3287,
1966.
- 138.- H. LUMBROSO et D.M. BERTIN. - Bull. Soc. Chim. France. 2, 532, 1966.
- 139.- H. LUMBROSO et R. PASERINI. - Bull. Soc. Chim. France. 311, 1957.
- 140.- A.E. LUTSKII, A.K. KULCHITSKAYA, E.M. OBUKOVA, C.A. VOLCHENOK et
G.I. SHEREMETEVA. Zh. Obs. Chim. 36, 1577, 1966.
- 141.- Z. LUZ, D. GILL et S. MEIBOOM. - J. Chem. Phys. 30, 1540, 1959.
- 142.- A.L. Mc CLELLAN, S.W. NICKSIE et J.C. GUFFY. - J. Mol. Spectr. 11, 340,
1963.
- 143.- J.P. Mc CULLOUGH, D.W. SCOTT, H.L. FINKE, M.E. GROSS, K.D. WILLIAMSON,
R.E. PENNINGTON, G. WADDINGTON et H.M. HUFFMAN. - J. Am. Chem. Soc.
74, 2801, 1952.

- 144.- J.P. Mc CULLOUGH, D.W. SCOTT, H.L. FINKE, W.N. HUBBARD, M.E. GROSS,
C. KATZ, R.E. PENNINGTON, J.F. MESSERLY et G. WADDINGTON. - J. Am.
Chem. Soc. 75, 1818, 1953.
- 145.- J.P. Mc CULLOUGH, H.L. FINKE, D.W. SCOTT, M.E. GROSS, J.F. MESSERLY,
R.E. PENNINGTON et G. WADDINGTON. - J. Am. Chem. Soc. 76, 4796, 1954.
- 146.- J.P. Mc CULLOUGH, W.N. HUBBARD, F.B. FROW, I.A. HOSSENLOPP et G. WADDINGTON.
J. Am. Chem. Soc. 79, 561, 1957.
- 147.- J.P. Mc CULLOUGH, H.L. FINKE, D.W. SCOTT, R.E. PENNINGTON, M.E. GROSS,
J.F. MESSERLY et G. WADDINGTON. - J. Am. Chem. Soc. 80, 4786, 1958.
- 148.- P.B. MACEDO et T.A. LITOVITZ. - J. Chem. Phys. 42, 245, 1965.
- 149.- M.M. MARCIACQ-ROUSSELOT et N. BELLAVITA. - C. R. Acad. Sci. 265, 853, 1967.
- 150.- S.H. MARCUS et S.I. MILLER. - J. Phys. Chem. 68, 331, 1964.
- 151.- S.H. MARCUS et S.I. MILLER. - J. Am. Chem. Soc. 88, 3719, 1966.
- 152.- S.H. MARCUS et S.I. MILLER. - Communications personnelles Août 1968.
- 153.- G.L.A. MARTIN. - Thèse Paris, 1967.
- 154.- G. MARTIN. - Thèse Rennes 1966.
- 155.- G. MARTIN, J. MEINNEL, - C.R. Acad. Sci. 258, 1197, 1964.
- 156.- M. MARTIN.- Thèse Paris, 1961.
- 157.- M. MARTIN.- Ann. Phys. 1-2, 35, 1962.
- 158.- M. MARTIN.- Chim. Anal. 48, 3, 119, 1966.
- 159.- M. MARTINET et J. MARTINET. - Bull. Soc. Chim. France 15, 71, 1948.
- 160.- C.S. MARVEL, J. HARKEMA et J. COPLEY. - J. Am. Chem. Soc. 63, 1609, 1941.
- 161.- W. MASSCHELEIN.- Ind. Chim. Belge. 10, 1193, 1960.
- 162.- S. MATHIAS. - J. Am. Chem. Soc. 72, 1897, 1950.
- 163.- S. MATHIAS.- J. Phys. Chem. 57, 344, 1953.
- 164.- S. MATHIAS et E. DE CARVALHO FILHO. - J. Phys. Chem. 62, 1427, 1958.
- 165.- R. MATHUR, S.M. WANG et N.C. LI. - J. Phys. Chem. 68, 2140, 1964.
- 166.- R. MATHUR, E.D. BECKER, R.B. BRADLEY et H.C. LI. - J. Phys. Chem. 67,
2190, 1963.
- 167.- MATSUMOTO et HIGASI. - J. Chem. Phys. 36, 1776, 1962.
- 168.- G. MATSUYAMA. - Anal. Chem. 29, 196, 1957.
- 169.- J. MAURIN et R.A. PARIS. - C.R. Acad. Sci. 232, 2428, 1951.
- 170.- G. MAVEL. - Thèse Paris, 1960.
- 171.- G. MAVEL. - Théories moléculaires de la R. M. N.- Dunod 1966.
- 172.- A. MENEFEE, D. ALFORD et C.B. SCOTT. - J. Chem. Phys. 25, 370, 1956

- 173.- S.I. MILLER et G.S. KRISHNAMURTHY. - J. Org. Chem. 27, 645, 1962.
- 174.- J. C. MORRIS, W.J. LANUM, R.V. HELM, W.E. HAINES, G.L. COOK et J.S. BALL.
- J. Chem. Eng. Data. 5, 112, 1960.
- 175.- N. MULLER et R.C. REITER. - J. Chem. Phys. 42, 3265, 1965.
- 176.- N. MULLER et P.I. ROSE. - J. Phys. Chem. 69, 8, 2564, 1965.
- 177.- G.M. MURPHY et J.E. VANCE. - J. Chem. Phys. 6, 428, 1938.
- 178.- A.S.N. MURTHY, C.N.R. RAO, B.D. NAGESWARA RAO et P. VENKATESWARLU. -
- Trans. Faraday. Soc. 58, 865, 1962.
- 179.- J. MUSER et R.G. GORDON. - J. Chem. Phys. 36, 11, 3097, 1962.
- 180.- B.D. NAGESWARA RAO, P. VENKATESWARLU, A.S.N. MURTHY et C.N.R. RAO.
- Can. J. Chem. 40, 963, 1962.
- 181.- M. NAKANO, N.I. NAKANO et T. HIGUCHI. - J. Phys. Chem. 71, 3954, 1967.
- 182.- P.T. NARASIMHAN et M.T. ROGERS. - J. Chem. Phys. 33, 727, 1960.
- 183.- W.C. NEIKAM et B.P. DAILEY. - J. Chem. Phys. 38, 445, 1963.
- 184.- P. PASCAL, F. GALLAIS et J.F. LABARRE. - C.R. Acad. Sci. 256, 335, 1963.
- 185.- R.E. PENNINGTON, D.W. SCOTT, H.L. FINKE, J.P. McCULLOUGH, J.F. MESSERLY,
I.A. HOSSENLOPP, G. WADDINGTON. - J. Am. Chem. Soc. 78, 3266, 1956.
- 186.- G.C. PIMENTEL et A.L. McCLELLAN. - The Hydrogen Bond. Ed. W.H. Freeman
1960.
- 187.- D. PLANT, D. TARBELL et C. WHITMAN. - J. Am. Chem. Soc. 77, 1572, 1955.
- 188.- H.C. PLUMMER. - Phil. Mag. 32, 371, 1916.
- 189.- J.A. POPE, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERNSTEIN. - Mc Graw Hill. 1959.
- 190.- J.A. PRYDE. - The liquid state. Hutchinson University Library London, 1966.
- 191.- P.G. PURANIK et V. KUMAR. - Proc. Ind. Acad. Sci. Sec. A. 58, 327, 1963.
- 192.- R.P. RASTOGI et H.L. GIRDHAR. - J. Chem. Eng. Data. 7, 176, 1962
- 193.- L.W. REEVES. - Trans Faraday. Soc. 55, 1684, 1959.
- 194.- L.W. REEVES et W.G. SCHNEIDER. - Can. J. Chem. 35, 251, 1957.
- 195.- L. REINISCH. - Thèse Paris, 1957.
- 196.- M.M. ROUSSELOT. - C.R. Acad. Sci. 260, 3375, 1965.
- 197.- M.M. ROUSSELOT. - C.R. Acad. Sci. 262, C, 26, 1966.
- 198.- M. M. ROUSSELOT. - C.R. Acad. Sci. 263, C, 649, 1966.
- 199.- M.M. ROUSSELOT et M.L. MARTIN. - C.R. Acad. Sci. 262, C, 1445, 1966.
- 200.- H. RUSSEL, D.W. OSBORN et D.M. YOST. - J. Am. Chem. Soc. 64, 165, 1942.
- 201.- K.I. SAKODINSKII et C.I. BABKOV. - Khim. Nauk i Prom. 4, 133, 1959.
- 202.- R.H. SAUNDERS, M.J. MURRAY et F.F. CLEVELAND. - J. Am. Chem. Soc. 64,
1230, 1942

- 203.- Y. SCHAAFSMA. - Chem. Weekblad. 54, 61, 1958.
- 204.- D.W. SCOTT, H.L. FINKE, J.P. McCULLOUGH, J.F. MESSERLY, R.E. PENNINGTON,
I.A. HOSSENLOPP et G. WADDINGTON. - J. Am. Chem. Soc. 79, 1062, 1957.
- 205.- D.W. SCOTT, J.P. McCULLOUGH, R.E. PENNINGTON, I.A. HOSSENLOPP, H.L. FINKE
et G. WADDINGTON. - J. Am. Chem. Soc. 80, 55, 1958.
- 206.- D.W. SCOTT, D.R. DOUSLIN, H.L. FINKE, W.N. HUBBARD, J.F. MESSERLY, I.A.
HOSSENLOPP et J.P. McCULLOUGH. - Phys. Chem. 66, 1334, 1962.
- 207.- A.N. SHARPE et S. WALKER. - J. Chem. Soc. 2340, 1964.
- 208.- M. SHEINBLATT et Z. LUZ. - J. Phys. Chem. 66, 1535, 1962.
- 209.- S. SINGH, A.S.N. MURTHY et C.N.R. RAO. - Trans. Faraday Soc. 62, 5, 1056,
1966.
- 210.- P. SIXOU. - Thèse Paris, 1965.
- 211.- R.P. SMITH, T. REE, J.L. MAGEE et H. EYRING. - J. Am. Chem. Soc. 73, 2263,
1951.
- 212.- G. SOCRATES. - Trans. Faraday Soc. 63, 1083, 1967.
- 213.- C.S. SPRINGER et D. MEEK. - J. Phys. Chem. 70, 2, 481, 1966.
- 214.- R.A. SPURR et H.F. BYERS. - J. Phys. Chem. 62, 425, 1958.
- 215.- M. TAKAHASHI et G. HAZATO. - Bull. Chem. Soc. Japan. 38, 10, 1807, 1965.
- 216.- M. TAKAHASHI et N.C. LI. - J. Phys. Chem. 68, 2136, 1964.
- 217.- F. TAKAHASHI et N.C. LI. - J. Phys. Chem. 69, 1622, 1965.
- 218.- L.H. THOMAS. - J. Chem. Soc. 1345, 1948.
- 219.- F. THYRION et D. DECROOCQ. - C.R. Acad. Sci. 260, 2797, 1965.
- 220.- TIMMERMANS. - Les constantes physiques des composés organiques cristal-
lisés. Masson 1953.
- 221.- P.J. TROTTER et M.W. HAINA. - J. Am. Chem. Soc. 88, 3724, 1966.
- 222.- A.I. VOGEL. - J. Chem. Soc. 1820, 1948.
- 223.- A. WAGNER, H.J. BECKER et K.G. KOTTENHAIN. - Chem. Ber. 89, 1708, 1956.
- 224.- T.J. WALLACE. - J. Am. Chem. Soc. 86, 2018, 1964.
- 225.- W.S. WALLS et C.P. SMYTH. - J. Chem. Phys. 1, 337, 1933.
- 226.- A. WEISSBERGER. - Phys. Methods of organic Chemistry. Interscience.
New-York 1949.
- 227.- M.L. WILLIAMS, R.F. LANDEL et J.D. FERRY. - J. Am. Chem. Soc. 77, 3701,
(*) 1955.
- 228.- K.L. WILLIAMSON. - J. Am. Chem. Soc. 85, 516, 1963.
- 229.- D.L. YABROFF. - Ind. Eng. Chem. 32, 257, 1940.
- 230.- H. YONEDA. - Bull. Chem. Soc. Japan. 31, 708, 1958.
- 231.- Th. ZEEGERS-HUYSKENS, P. HUYSKENS, P. VAN TIGGELEN. - Bull. Soc. Chim.
Belge, 70, 386, 1961.
- 232.- G.Z. ZELLSHOEFFER, M.J. COPLEY et C.S. MARVEL. - J. Am. Chem. Soc. 60,
(*) 214 a. - J. TATTEL. - Tetrahedron Letters, 5483, 1968. 1337, 1938.



DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"Calcul par R.M.N. des paramètres thermodynamiques d'association par liaison hydrogène"

Vu et approuvé

Paris, le 19 Février 1969

Le Doyen de la Faculté des
Sciences de Paris

Marc. ZAMANSKY

Vu

et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE

